



# Etude des interactions latex-ciment modèle : conséquences sur les propriétés rhéologiques

Fouzia Dhaini

## ► To cite this version:

Fouzia Dhaini. Etude des interactions latex-ciment modèle : conséquences sur les propriétés rhéologiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS043 . tel-01131563

**HAL Id: tel-01131563**

**<https://theses.hal.science/tel-01131563>**

Submitted on 13 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

UFR des Sciences et Techniques

Ecole doctorale Carnot

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline :

Chimie-Physique

par

Fouzia DHAINI

Le 17/11/2014

Etude des interactions latex-ciment modèle.  
Conséquences sur les propriétés rhéologiques

Directeur de thèse

André Nonat

Jury

BOURGEOIS Sylvie	Professeur (Université de Bourgogne)	Présidente
CABANE Bernard	Directeur de recherche (PMMH, ESPCI Paris)	Rapporteur
PERSELLO Jacques	Professeur (Université de Nice)	Rapporteur
LABBEZ Christophe	Chercheur (CNRS Dijon)	Examineur
WIATT Lucie	Responsable pôle évaluation et expertise (CSTB)	Examinatrice
NONAT André	Directeur de recherche (CNRS Dijon)	Directeur de thèse



# Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le directeur de cette thèse, André NONAT, pour m'avoir encouragé, soutenu et guidé pendant ces quatre ans de recherche tout en me laissant une grande liberté. Ses compétences et sa rigueur scientifiques m'ont beaucoup appris. J'ai acquis une certaine confiance grâce lui. Merci pour tout.

Je remercie également Bertrand RUOT, ancien responsable de pôle évaluation et expertise - division isolation et revêtement- au CSTB, et Lucie WIATT ma responsable industriel au CSTB, pour leur disponibilité et de m'avoir permis de travailler sur ce sujet.

Jacques PERSELLO et Bernard CABANE ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, je les en remercie. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions intéressantes à améliorer la qualité de ce rapport. Et je leur en suis très reconnaissante.

Je remercie Sylvie BOURGEOIS d'avoir accepté la présidence du jury et de sa sympathie tout au long de ces quatre années.

Je remercie également, Christophe LABBEZ d'accepter de participer au jury de soutenance, et de sa collaboration pour la partie simulation numérique de ce travail.

Je tenais à remercier tous les membres de CEREM, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est, aussi bien par les échanges constructifs que nous avons eu lors de ces quatre années, leurs suggestions ou contribution. Je pense en particulier à Joachim PAKUSCH, Thomas BASTELBERGER, et Geneviève FORAY pour leur disponibilité et leur collaboration.

Pour avoir passé mes très nombreux échantillons en ICP, Danièle PERREY, vraiment un grand merci. Merci également pour ta collaboration et ta bonne humeur au sein du laboratoire.

Ma reconnaissance va également à Agnès BIROT pour nous avoir facilité le travail au quotidien



avec beaucoup de patience et de gentillesse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à : Sandrine GAUFFINET pour sa sympathie et sa collaboration pour les mesures de rhéologie, Isabelle POCHARD pour sa gentillesse et sa disponibilité, Sylvie POURCHET pour son encadrement durant la première année de ma thèse et ses conseils précieux. J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres de l'équipe PCMC2 et SIOM qui ont participé à la bonne ambiance du laboratoire.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à toutes les personnes que j'ai côtoyée durant ces années de thèses à savoir : Semra GUNAY, Camille NALLET, Gilles PLUSQUELLEC, Frank TORRENT, Florent DALAS, Jeremy HAAS, Issam KOUTIRI, Farid BEGARIN avec qui j'ai passé trois belles années inoubliables. Une pensée particulière à Gilles et Frank avec qui j'ai partagé mon bureau et qui m'ont supporté tout au long de ces années. A Semra, ma confidente, son amitié m'a apporté beaucoup de réconfort et de conseils. Une petite pensée également à toutes les personnes qui ont essayé de m'apprendre à jouer aux tarot mais en vain : Fabienne, Clair, Pauline, Anh Quang, Maxime, Antoine...

A titre personnel, je remercie chaleureusement Sandrine LEURQUIN et Françoise MARTIN d'être présent pour moi au bon moment et au bon endroit. Votre soutien et la confiance que vous m'avez témoignés ont changé le parcours de ma vie.

J'adresse toute mon affection à ma famille, en particulier à ma mère, merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Un grand merci à ma petite sœur Khaoula qui m'a toujours soutenue et qui a toujours su être à l'écoute. Je remercie chaleureusement toute la famille HAJJAMI et ABOUMEROUANE qui m'ont encouragé et soutenu tout au long ce travail. Je pense également à mon oncle Mohamed et à Hbibbi Molay Mohamed qui n'ont pas vu l'aboutissement de ce travail mais je sais qu'ils en auraient été très content pour moi.

Enfin, je voudrais remercier mon mari, Abdelmajid, pour sa grande patience, son encouragement et son soutien moral durant toute cette thèse. Merci d'avoir supporté mon stress durant toutes ces années. Et merci à mon petit bout de chou, Rita, qui a complètement changé notre quotidien.

# Résumé

Le latex est utilisé dans les mortiers industriels dans le but d'améliorer les propriétés de ce matériau, tels que la maniabilité de la pâte à l'état frais, l'adhésion sur le support pour les mortiers-colles et les propriétés mécaniques à l'état durci du matériau. Ainsi l'adsorption du latex sur les phases minérales du ciment a un impact sur la rhéologie et les propriétés mécaniques du mortier frais et durci. Ce comportement résulte des interactions du latex avec les phases cimentaires et de l'avancement des différentes réactions d'hydratation elles-mêmes affectées par la présence de latex. Or, ces interactions ne sont toujours pas bien comprises du fait de la réactivité du ciment. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le rôle du latex en particulier l'influence de ses caractéristiques notamment la taille, le dosage et la densité surfacique de charge du latex, sur le comportement rhéologique du mortier au jeune âge et de ses propriétés à long terme en s'affranchissant de tous les effets liés à l'hydratation du ciment. Pour cela, nous travaillons avec un système modèle inerte qui permet de rendre compte des effets induits par le latex en s'affranchissant de la réactivité du ciment. L'influence des caractéristiques du latex sur les propriétés mécaniques d'une suspension de minéral inerte est estimée par des mesures de rhéométrie dynamique. Les résultats sont corrélés à l'adsorption des particules de latex sur la surface du minéral inerte qui est estimée à travers l'établissement des isothermes d'adsorption.

Pour ce faire, l'adsorption des différents latex est réalisée sur des surfaces planes de silice (lames de verre) couvertes d'hydrates de silicates de calcium C-S-H (principal hydrate de ciment). L'adsorption du latex sur le minéral inerte est observée directement par microscopie : soit par microscopie optique dans le cas des latex de grande taille (1 $\mu$ m) soit par microscopie à force atomique dans le cas de latex de petite taille (210nm). Les isothermes d'adsorption obtenues des trois latex étudiés, différant soit par la taille soit par la charge, ont montré que, à concentration massique équivalente, le latex chargé s'adsorbe plus que le non chargé, et le latex de petite taille s'adsorbe plus que le gros latex parce qu'il y a plus de particules en interaction avec la surface. La topographie d'adsorption des particules de latex sur la surface est également différente : les latex chargés apparaissent beaucoup plus agrégés que le latex non chargé. La filmification des latex n'est pas observée pour les dosages de latex étudiés. Un accord qualitatif a été obtenu avec les simulations numériques, par méthode Monte Carlo, de l'adsorption des latex.

En ce qui concerne les propriétés rhéologiques, les mesures ont été réalisées sur des suspensions de calcite dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium. Ces mesures mettent en évidence la contribution des particules de latex au réseau granulaire qui se traduit par l'augmentation de la déformation critique avec la quantité de latex.

Mots clés: latex, C-S-H, calcite, adsorption, rhéologie, simulation numérique



# Abstract

Latex is used in industrial mortars to improve the material properties. This behaviour is obviously related to the interactions between cement phases and latex which are still not understood.

In this frame, the aim of the present work is to understand the role of latexes in mortar in particular how the various latex characteristics, such as the latex chemistry surface, or the latex size, influence the characteristics of this complex granular system. The major issue concerns the reactivity of the cement: indeed, several parameters are modified during cement hydration which governs the development of the paste mechanical properties. Consequently in order to avoid side effects due to cement hydration, we studied the effect of different latexes on an inert model system able to mimic cement paste. Three different latexes differing from each other in their size and also in their surface charge and surface chemistry were used.

The distribution of the different latexes between the interstitial solution and the mineral surface was evaluated using microscopy methods for different latex amounts and correlated to mechanical characteristics of the paste estimated from dynamic rheometry measurements.

The adsorption measurements are performed on a flat surface (glass slide) covered by C-S-H in equilibrium with saturated lime solution. The adsorption of latex particles on mineral surface is observed by Atomic Force Microscopy for the smallest latex (210nm) and optical microscopy for the biggest one (1 $\mu$ m). The results obtained show a difference of adsorption latex and how the particles are arranged onto the surface. For the same mass of latex introduced initially, the charged latex are the most adsorbed and appear more aggregated than no charged latex, the small latex is adsorbed more than the big one. The latex filmification is not observed in the case of our study. Qualitatively, the numerical simulations using Monte Carlo simulations are in agreement with experiments.

Concerning the rheological measurements, we used calcite suspensions in equilibrium with saturated lime solution. The results report the contribution of different latex characteristics on mechanical properties of mineral particles and latex networks. The critical strain (maximum strain supported by the solid network) increases with the amount of latex.

Key words: Latex, C-S-H, calcite, adsorption, rheology, numerical simulations



# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>25</b>
<b>PARTIE I.....</b>	<b>31</b>
<b>LES LATEX DANS LES MORTIERS :   SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>31</b>
<b>INTRODUCTION A LA PHYSICO-CHIMIE DU SYSTEME.....</b>	<b>34</b>
<b>I LE CIMENT.....</b>	<b>34</b>
<b>I.1 L'HYDRATATION DE CIMENT .....</b>	<b>35</b>
I.1.1 L'HYDRATATION DES PHASES SILICATES : .....	35
I.1.1.1 Aspect cinétique .....	36
I.1.2 L'HYDRATATION DES PHASES ALUMINATES : .....	38
<b>I.2 PROPRIETES ET STRUCTURE DES C-S-H .....</b>	<b>39</b>
<b>I.3 EVOLUTION DE LA CHARGE DE SURFACE DES C-S-H.....</b>	<b>41</b>
<b>I.4 MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT .....</b>	<b>43</b>
<b>II LATEX.....</b>	<b>44</b>
<b>II.1 LA STABILITE COLLOÏDALE DES LATEX.....</b>	<b>45</b>
II.1.1 THEORIE DLVO .....	46
II.1.1.1 Forces de Van-der-Waals.....	46
II.1.1.2 Forces de double couche électrique .....	48
II.1.2 FORCES NON- DLVO.....	48
II.1.2.1 Forces d'hydratation .....	48
II.1.2.2 Forces hydrophobes .....	49
II.1.2.3 Forces de corrélation ioniques .....	49
<b>III LES PROPRIETES MECANQUES DU MORTIER ADJUVANTES DE LATEX.....</b>	<b>50</b>
<b>IV INTERACTION LATEX/ SURFACES .....</b>	<b>52</b>

IV.1 PARAMETRES INFLUENÇANT LES INTERACTIONS LATEX /SURFACES INORGANQUES.....	53
IV.2 INTERACTION LATEX/SURFACE : CAS DES COMPOSITES LATEX/CIMENT.....	57
<b>PARTIE II.....</b>	<b>61</b>
<b>UN SYSTEME MODELE POUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERACTION PHASES MINERALES-LATEX DANS LES MORTIERS.....</b>	<b>61</b>
<b>I LES CARACTERISTIQUES DU MODELE ET LES PARAMETRES DE L'ETUDE .....</b>	<b>63</b>
<b>II LE SYSTEME GRANULAIRE INERTE, UNE PREMIERE APPROCHE LA CALCITE. ....</b>	<b>65</b>
II.1 CHOIX DU MINERAL .....	65
II.2 ESSAIS PRELIMINAIRES .....	65
II.2.1 ESSAI D'ADSORPTION DE LATEX SUR LA CALCITE PAR MICROBALANCE A QUARTZ (EN COLLABORATION AVEC HUBERT PERROT AU LABORATOIRE LISE) .....	68
<b>III UNE AUTRE METHODE, UN AUTRE SYSTEME, LE C-S-H .....</b>	<b>71</b>
<b>IV CONCLUSION.....</b>	<b>72</b>
<b>PARTIE III .....</b>	<b>73</b>
<b>ADSORPTION DE LATEX SUR SURFACES DE C-S-H RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATIONS.....</b>	<b>73</b>
<b>I LA PREPARATION DES SURFACES DE C-S-H.....</b>	<b>75</b>
I.1 LES SUBSTRATS .....	76
I.1.1 LE DEPOT DE C-S-H.....	76
<b>II LES LATEX ETUDIES .....</b>	<b>78</b>
II.1 CARACTERISTIQUES DES LATEX .....	78
II.1.1 LATEX ETHYLENE ACETATE DE VINYLE (VEP).....	78
II.1.2 LATEX ETHYLENE ACETATE DE VINYLE CHARGE AVEC L'ACIDE ACRYLIQUE (VEPA) .....	79
II.1.3 LATEX STYRENE ACRYLATE DE N-BUTYLE (SBA).....	81
<b>II.2 CHARGE ET PROPRIETES DE SURFACE DES LATEX DANS LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM SIMULANT LA SOLUTION INTERSTITIELLE DES MORTIERS.....</b>	<b>82</b>
II.2.1 DETERMINATION DE LA CHARGE DES LATEX .....	82
II.2.2 CONSEQUENCES DES INTERACTIONS LATEX-CALCIUM SUR LES CONDITIONS DE L'ETUDE .....	88

<b><u>III CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'ADSORPTION DES LATEX SUR LA SURFACE DE C-S-H.....</u></b>	<b><u>89</u></b>
<b>III.1 DETERMINATION DE LA QUANTITE ADSORBEE PAR MICROSCOPIE.....</b>	<b>90</b>
III.1.1 APPAREILLAGE .....	90
III.1.1.1 Microscopie optique .....	90
III.1.1.2 Microscopie à force atomique (AFM) .....	91
III.1.2 METHODOLOGIE SUIVIE POUR LES MESURES D'ADSORPTION PAR ANALYSES MICROSCOPIQUES.....	94
III.1.3 DETERMINATION DU TEMPS D'EQUILIBRE D'ADSORPTION .....	96
III.1.3.1 Cinétique d'adsorption : cas du latex styrène acrylate de n-butyle stabilisé par l'acide méthacrylique (SBA).....	97
III.1.3.2 Latex éthylène acétate de vinyle chargé avec l'acide acrylique (VEPA) et non chargé (VEP) .....	101
<b><u>IV RESULTATS, DISCUSSION ET COMPARAISON AUX SIMULATIONS NUMERIQUES .....</u></b>	<b><u>103</u></b>
<b>IV.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>103</b>
IV.1.1 ADSORPTION DU LATEX SBA OBSERVEES PAR AFM .....	103
IV.1.2 ADSORPTION DES LATEX VEPA ET VEP OBSERVEE PAR MICROSCOPE OPTIQUE.....	106
IV.1.2.1 Latex VEP .....	106
IV.1.2.2 Latex VEPA .....	107
IV.1.3 COMPARAISON QUANTITATIVE DES TROIS LATEX : DETERMINATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DES LATEX .....	108
IV.1.4 CONCLUSION .....	111
<b>IV.2 SIMULATION NUMERIQUE DE L'ADSORPTION DES LATEX SUR LA SURFACE DES C-S-H PAR METHODE MONTE CARLO .....</b>	<b>111</b>
IV.2.1 PRINCIPE DE LA SIMULATION.....	111
IV.2.2 CONDITIONS DES SIMULATIONS ET RESULTATS.....	115
IV.2.2.1 Potentiels effectifs latex-latex .....	115
IV.2.2.2 Potentiels effectifs CSH-latex .....	117
IV.2.2.3 Simulation des isothermes d'adsorption.....	118
<b><u>V CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>122</u></b>
<b><u>PARTIE IV.....</u></b>	<b><u>123</u></b>



<b><u>ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DES SUSPENSIONS DE MINERAL INERTE EN PRESENCE DE LATEX .....</u></b>	<b><u>123</u></b>
<b><u>I METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....</u></b>	<b><u>126</u></b>
<b>I.1 LA RHEOMETRIE DYNAMIQUE .....</b>	<b>126</b>
I.1.1 .COMPORTEMENT ELASTIQUE.....	126
I.1.2 COMPORTEMENT NEWTONIEN.....	127
I.1.3 COMPORTEMENT NON-NEWTONIEN .....	127
I.1.4 LA RHEOLOGIE DANS LE DOMAINE VISCOELASTIQUE .....	128
<b>I.2 LE MODELE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>129</b>
I.2.1 L'ECHANTILLON DE PATE .....	129
I.2.1.1 Les matériaux utilisés.....	130
I.2.1.2 Préparation des échantillons.....	132
<b>I.3 APPAREIL UTILISE .....</b>	<b>133</b>
<b>I.4 PROTOCOLE POUR LES MESURES EN RHEOLOGIE DYNAMIQUE.....</b>	<b>134</b>
I.4.1 TESTS APPLIQUES AUX PATES A BASE DE MINERAL INERTE (CALCITE OU C-S-H) ET EN PRESENCE DE LATEX .....	134
I.4.1.1 Balayage en fréquence .....	135
I.4.1.2 Balayage en déformation.....	136
I.4.1.3 Balayage en temps.....	136
I.4.2 CONDITIONS OPERATOIRES.....	136
<b><u>II INFLUENCE DE L'AJOUT DE LATEX SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE SUSPENSIONS DE PARTICULES DE QUARTZ COUVERTES DE C-S-H.....</u></b>	<b><u>138</u></b>
<b>II.1 CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES D'UNE SUSPENSION DE PARTICULES DE QUARTZ COUVERTES DE C-S-H.....</b>	<b>138</b>
<b>II.2 INFLUENCE DE L'AJOUT DE LATEX SUR L'EVOLUTION TEMPORELLE DU MODULE ELASTIQUE ET LA DEFORMATION CRITIQUE.....</b>	<b>140</b>
<b><u>III INFLUENCE DE L'AJOUT DE LATEX SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE SUSPENSIONS DE CALCITE.....</u></b>	<b><u>141</u></b>
<b>III.1 CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES D'UNE SUSPENSION DE CALCITE.....</b>	<b>141</b>

<b>III.2 INFLUENCE DE L'AJOUT DE LATEX SUR L'EVOLUTION TEMPORELLE DU MODULE ELASTIQUE.....</b>	<b>142</b>
<b>III.3 INFLUENCE DU LATEX SUR LA DEFORMATION CRITIQUE .....</b>	<b>146</b>
 <b>IV CONCLUSION.....</b>	 <b>149</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>155</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>163</b>



# Liste des tableaux

TABLEAU 1: EXPRESSION DES FORCES DE VAN DER WAALS EN FONCTION DE LA GEOMETRIE DES CORPS EN PRESENCE [51].	47
TABLEAU 2 : RESULTATS DES MESURES DE QUANTITE DE LATEX ADSORBEE PAR ANALYSE COT AVANT ET APRES CENTRIFUGATION (CYCLE DE CENTRIFUGATION : 9000 TR/MIN PENDANT 5MIN) .....	67
TABLEAU 3: PARAMETRES PHYSIQUES DES LATEX VEP ET VEPA .....	79
TABLEAU 4: CARACTERISTIQUES DU LATEX SBA FOURNIS PAR BASF .....	82



# Liste des figures

FIGURE 1: COURBES DE FLUX THERMIQUE ET DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL DE L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE DANS UNE SOLUTION SATURÉE PAR RAPPORT A LA PORTLANDITE SUPERPOSEES AUX SCHEMAS REPRESENTANT LES DIFFERENTES PERIODES D'HYDRATATION D'UN GRAIN DE $C_3S$ ( $L/S=0,5$ )[21].....	37
FIGURE 2: SCHEMA ILLUSTRANT LES DIFFERENCES AU NIVEAU DE LA CROISSANCE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES A FORTE ET FAIBLE CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE CALCIUM DEDUITES DES COURBES CINETIQUES D'APRES GARRAULT [20] .....	38
FIGURE 3: NANOPARTICULES DE C-S-H SUR DES SILICATES TRICALCIQUE APRES QUATRE HEURES DE CONTACT AVEC LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM OBSERVEES PAR AFM [20].....	40
FIGURE 4: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE EN FEUILLET DES C-S-H D'APRES [23, 24] .....	40
FIGURE 5:REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU C-S-H ET DE L'EVOLUTION DE L'ETAT DE LA SURFACE DES C-S-H EN FONCTION DU PH [27] .....	41
FIGURE 6: EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DU C-S-H EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE CALCIUM DANS LA SOLUTION D'EQUILIBRE [28] .....	42
FIGURE 7:EVOLUTIONS DU MODULE ET DE L'AVANCEMENT D'HYDRATATION D'UNE PATE DE CIMENT EN FONCTION DU TEMPS [34].....	44
FIGURE 8: SCHEMA DE LA FILMIFICATION D'UN LATEX. A) EVAPORATION D'EAU B) COMPACTITE MAXIMALE C) DEFORMATION DES BILLES D) FORMATION D'UN FILM CONTINU DE POLYMERE [10].....	45
FIGURE 9: IMAGE DES PARTICULES DE POLYSTYRENE DEPOSEES SUR UNE ELECTRODE DE NICKEL, OBSERVEE DANS UNE CELLULE A ECOULEMENT LAMINAIRE A $T=60$ MIN. POTENTIEL APPLIQUE : -1,5V. DEBIT DE CIRCULATION DE LA SOLUTION $3\text{ML MIN}^{-1}$ [71]. .....	54
FIGURE 10 : TAUX DE COUVERTURE DE LA SURFACE D'ELECTRODE DENICKEL PAR LES PARTICULES DE POLYSTYRENE, OBSERVEE DANS UNE CELLULE A ECOULEMENT LAMINAIRE. POTENTIEL APPLIQUE : -1,5V. DEBIT DE CIRCULATION DE LA SOLUTION $2\text{ML MIN}^{-1}$ [71]. .....	55
FIGURE 11: IMAGE DES PARTICULES DE POLYSTYRENE DEPOSEES SUR UNE ELECTRODE DE NICKEL, OBSERVEE DANS UNE CELLULE A ECOULEMENT LAMINAIRE AVEC UNE SOLUTION DE $5 \times 10^{-4}$ M DE CTAB.: (A) A $T=10$ MIN ; (B) A $T=60$ MIN. POTENTIEL APPLIQUE : -1,5V. DEBIT DE CIRCULATION DE LA SOLUTION $3\text{ML MIN}^{-1}$ [71].....	55
FIGURE 12: VARIATION D'ENTHALPIE D'INTERACTION (OBTENUE PAR TITRATION CALORIMETRIQUE ISOTHERME) [72] ENTRE LE LATEX STYRENE/BUTADIENE ET LE SURNAGEANT OBTENU A PARTIR D'UNE SUSPENSION DE CARBONATE DE CALCIUM . L'INTERACTION ENDOTHERMIQUE OBSERVEE APRES L'AJOUT DU LATEX INDIQUE QUE LES IONS PROVENANT DE LA DISSOLUTION DE LA CALCITE EN PARTICULIER LES IONS CALCIUM, INTERAGISSENT FORTEMENT AVEC LES GROUPES ANIONIQUES PRESENTS SUR LA SURFACE DU LATEX.....	57
FIGURE 13: ISOTHERME D'ADSORPTION POUR UNE SUSPENSION DE CALCITE ADJUVANTEE DE LATEX SBA.E/C= 0,5 (BIYUN WANG).....	66
FIGURE 14: SCHEMA DE LA MICROBALANCE A QUARTZ. (K.BIZET ET AL. 1995).....	68
FIGURE 15:CRISTAL DE QUARTZ COUVERT DES DEUX FACES PAR DES ELECTRODES EN OR .....	69
FIGURE 16: DEPOTS DE CALCITE SUR L'ELECTRODE D'OR : VARIATION DE LA MASSE EN FONCTION DU TEMPS DE DEPOT. POTENTIEL APPLIQUE -1V . DEBIT DE CIRCULATION DE LA SOLUTION $300\text{ML/MIN}^{-1}$ . .....	69
FIGURE 17 : IMAGE MEB DU DEPOT DE CALCITE SUR L'ELECTRODE D'OR OBTENU PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE POUR LE DEPOT 1. ....	70
FIGURE 18: CONFIGURATION DE LA CELLULE POUR LA MICROBALANCE A QUARTZ : A)A DEUX ELECTRODES D'OR. B) A UNE SEULE ELECTRODE. ....	72
FIGURE 19 : OBSERVATION DES LAMES DE VERRE AVEC ET SANS C-S-H EN MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE. H REPRESENTE L'AMPLITUDE DE L'ECHELLE DE FAUSSES COULEURS EN Z, C'EST-A-DIRE QU'ELLE EST REPRESENTATIVE DE LA RUGOSITE DE LA SURFACE.....	77
FIGURE 20: STRUCTURE DE LATEX ETHYLENE ACETATE DE VINYLE. ....	79
FIGURE 21: DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES PARTICULES DE LATEX VEP ET VEPA REALISEE DANS L'EAU. ....	80
FIGURE 22: COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION GRANULAIRE DES DEUX LATEX VEP ET VEPA REALISEE DANS UNE SOLUTION DE CHAUX SATURÉE. ....	80
FIGURE 23: FORMULE DU LATEX STYRENE ACRYLATE DE N-BUTYLE STABILISE PAR DE L'ACIDE METHACRYLIQUE .....	81
FIGURE 24: ISOTHERME D'ADSORPTION DES IONS SODIUM SUR LA SURFACE DES LATEX SBA, VEPA ET VEP. $T= 23^{\circ}\text{C}$ .....	84
FIGURE 25: ISOTHERME D'ADSORPTION DES IONS SODIUM SUR LA SURFACE DES LATEX SBA ET VEPA EXPRIMEE EN	

$\mu\text{MOL}/\text{M}^2$ . $T = 23^\circ\text{C}$ .....	84
FIGURE 26: ISOTHERME D'ADSORPTION DU CALCIUM SUR LA SURFACE DES LATEX CHARGES (SBA ET VEPA) A pH VARIABLE.....	85
FIGURE 27: ISOTHERME D'ADSORPTION DU CALCIUM SUR LES TROIS LATEX (SBA, VEPA ET VEP) A pH CONSTANT = 12.3 - COMPARAISON AVEC LE CAS A pH VARIABLE. ....	86
FIGURE 28: ISOTHERME D'ADSORPTION DU CALCIUM SUR LA SURFACE DES LATEX CHARGES VEPA ET SBA A pH CONSTANT = 12.3 EXPRIME EN $\mu\text{MOL}/\text{M}^2$ .....	87
FIGURE 29: COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU $\text{Na}^+$ ET $\text{Ca}^{2+}$ SUR LA SURFACE DES LATEX SBA ET VEPA. LES RESULTATS SONT PRESENTES EN EQUIVALENTS : $\text{Na}^+ = \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} = 1\text{EQ}$ .....	88
FIGURE 30: IMAGE OBTENUE PAR MICROSCOPE OPTIQUE D'UNE LAME COUVERTE DE C-S-H MISE EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION DE LATEX VEPA ( $d=1\mu\text{m}$ ) A 200MG/L PENDANT 3HEURES. ....	91
FIGURE 31: SCHEMA ILLUSTRANT LE PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A FORCE .....	92
FIGURE 32: IMAGE OBTENUE PAR AFM D'UNE LAME DE VERRE COUVERTE DE C-S-H MISE EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION DE LATEX SBA A 8MG/L PENDANT 3H. DIAMETRE APPARENT DES BILLES DE LATEX EST DE 450 NM EN MOYENNE SOIT DEUX FOIS SUPERIEUR AU DIAMETRE REEL (210NM).....	93
FIGURE 33: TRAJECTOIRE DE LA POINTE EN MESURE PAR AFM TRADUISANT LE PHENOMENE DE LA CONVOLUTION DE LA POINTE.....	94
FIGURE 34: IMAGE OBTENUE PAR AFM D'UNE LAME DE VERRE COUVERTE DE C-S-H MISE EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION DE LATEX SBA A 100MG/L. DANS CES CONDITIONS, ON OBSERVE LA COALESCENCE DE BILLES DE LATEX SUR LA SURFACE. ....	96
FIGURE 35: IMAGES OBSERVEES EN AFM DES LAMES DE VERRE COUVERTE DE C-S-H MISES EN EQUILIBRE DANS UNE SOLUTION DE 5MG/L DE LATEX SBA A DIFFERENTS TEMPS.....	97
FIGURE 36 : PROFIL DE BALAYAGE D'UNE PARTICULE DE LATEX SBA SUR UNE SURFACE DE C-S-H PAR LA POINTE AFM AU MAXIMUM DE SA HAUTEUR. CONCENTRATION DE LATEX 5MG/L, DUREE D'ADSORPTION 3H. L'ANALYSE DES PROFILS DE PARTICULES PERMET DE DETERMINER LEUR DIAMETRE ET LEUR HAUTEUR : AA' DISTANCE HORIZONTALE : 500 NM, BB' DISTANCE VERTICALE : 72NM.....	98
FIGURE 37: ILLUSTRATION DE LA DEFORMATION D'UNE BILLE DE LATEX DUE A L'EFFET DE LA CONVOLUTION DE LA POINTE ET AUX INTERACTIONS LATEX/SURFACES .....	99
FIGURE 38: QUANTITE DE LATEX SBA ADSORBEE EN FONCTION DU TEMPS. CONCENTRATION LATEX : 5MG/L. CHAQUE POINT CORRESPOND A LA MOYENNE DES BILLES COMPTEES SUR 20 IMAGES D'UN ECHANTILLON. LA BARRE D'ERREUR REPRESENTE L'ECART TYPE DES VALEURS MEASUREES.....	100
FIGURE 39: COMPARAISON DE DEUX LAMES DE VERRE COUVERTE DE C-S-H MISES EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION DE 20MG/L DE LATEX SBA DURANT 3H ET UN JOUR .....	101
FIGURE 40: COMPARAISON DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES LATEX VEPA ET VEP A UN TEMPS D'EQUILIBRE D'ADSORPTION DE 3H ET UN JOUR. CHAQUE POINT CORRESPOND A LA MOYENNE DES BILLES COMPTEES SUR 20 IMAGES D'UN ECHANTILLON. LA BARRE D'ERREUR REPRESENTE L'ECART TYPE DES VALEURS MEASUREES .....	102
FIGURE 41: IMAGES OBSERVEES PAR AFM DES LAMES DE VERRE COUVERTES DE C-S-H ET MISES EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION DE LATEX SBA A DIFFERENTES CONCENTRATION. TEMPS D'ADSORPTION : 3H. ....	104
FIGURE 42: IMAGES OBSERVEES PAR AFM DES LAMES DE VERRE COUVERTES DE C-S-H ET MISES EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION DE LATEX SBA A DIFFERENTES CONCENTRATION. TEMPS D'ADSORPTION : 1 JOUR .....	105
FIGURE 43: IMAGES OBSERVEES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DES LAMES DE VERRE COUVERTES DE C-S-H ET MISES EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION DE LATEX VEP A DIFFERENTES CONCENTRATION ET POUR UN TEMPS D'ADSORPTION DE : 3HEURES (A) ET 1 JOUR(B) .....	106
FIGURE 44: IMAGES OBSERVEES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DES LAMES DE VERRE COUVERTES DE C-S-H ET MISES EN CONTACT AVEC UNE SOLUTION DE LATEX VEPA A DIFFERENTES CONCENTRATION ET POUR UN TEMPS D'ADSORPTION DE : 3HEURES (A) ET 1 JOUR(B) .....	107
FIGURE 45: IMAGE OBSERVEE PAR MICROSCOPE OPTIQUE D'UNE LAME DE VERRE COUVERTE DE C-S-H EN PRESENCE DE 6G/L DE LATEX VEP .....	108
FIGURE 46: COMPARAISON DES MOYENNES DES MASSES DE LATEX ADSORBE PAR $\text{M}^2$ DE C-S-H EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES LATEX DANS LA SOLUTION D'EQUILIBRE EXPRIMEE EN MG/L. LES RESULTATS CORRESPONDENT A UNE DUREE D'ADSORPTION DE 3 HEURES. ....	109
FIGURE 47: COMPARAISON DES MOYENNES DES MASSES DE LATEX ADSORBE PAR $\text{M}^2$ DE C-S-H EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES LATEX DANS LA SOLUTION D'EQUILIBRE EXPRIMEE EN MG/L. LES RESULTATS CORRESPONDENT A UNE DUREE D'ADSORPTION DE 1JOUR. ....	110
FIGURE 48 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE BOITE DE SIMULATION UTILISEE POUR SIMULER L'ADSORPTION DES LATEX SUR LA SURFACE DES C-S-H. LES PARTICULES DE LATEX INTERAGISSENT ENTRE ELLES ET AVEC LA SURFACE DES C-S-H AVEC DES POTENTIELS EFFECTIFS. ....	113
FIGURE 49: SCHEMA REPRESENTANT LA BOITE DE SIMULATION UTILISEE POUR DETERMINER LE POTENTIEL EFFECTIF D'INTERACTION ENTRE DEUX PLANS CHARGES AVEC UNE DENSITE DE CHARGE $\Sigma_i$ : A) LATEX - SURFACE DES C-S-H B) LATEX- LATEX, EN PRESENCE DES CO- ET CONTRE-IONS $\text{OH}^-$ ET $\text{Ca}^{2+}$ . ....	115

FIGURE 50: POTENTIELS EFFECTIFS ENTRE LES PARTICULES DU LATEX CALCULES PAR SIMULATION MONTE CARLO DANS LE CAS D'UNE FORTE ( $4\text{e}/\text{NM}^2$ ) ET D'UNE FAIBLE ( $0,04\text{e}/\text{NM}^2$ ) DENSITE DE CHARGE. ....	116
FIGURE 51: POTENTIEL EFFECTIF D'INTERACTION ENTRE LA SURFACE DES C-S-H ET LES PARTICULES DE LATEX PEU CHARGE. LA DENSITE DE CHARGE PORTEE PAR LE C-S-H EST DE $4,8\text{e}/\text{NM}^2$ , CELLE PORTEE PAR LE LATEX EST DE $0,04\text{e}/\text{NM}^2$ . LA CONCENTRATION DES IONS EST FIXEE PAR LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UNE SOLUTION SATUREE D'HYDROXYDE DE CALCIUM. ....	117
FIGURE 52: POTENTIEL EFFECTIF D'INTERACTION ENTRE LA SURFACE DES C-S-H ET LES PARTICULES DE LATEX TRES CHARGE. LA DENSITE DE CHARGE PORTEE PAR LE C-S-H EST DE $4,8\text{e}/\text{NM}^2$ , CELLE PORTEE PAR LE LATEX EST DE $4\text{e}/\text{NM}^2$ . LA CONCENTRATION DES IONS EST FIXEE PAR LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UNE SOLUTION SATUREE D'HYDROXYDE DE CALCIUM. ....	118
FIGURE 53: IMAGE REPRESENTANT L'ADSORPTION DU LATEX VEP SUR LA SURFACE DES C-S-H OBTENUE PAR SIMULATION NUMERIQUE DE TYPE MONTE CARLO. ....	120
FIGURE 54: IMAGE REPRESENTANT L'ADSORPTION DU LATEX VEPA SUR LA SURFACE DES C-S-H OBTENUE PAR SIMULATION NUMERIQUE DE TYPE MONTE CARLO. DES COULEURS ONT ETE UTILISEES POUR REPRESENTER LES DIFFERENTS AGREGATS DE PARTICULES QUI SE FORMENT AVANT ADSORPTION. ....	120
FIGURE 55: IMAGE MICROSCOPE OPTIQUE D'UNE LAME DE VERRE COUVERTE DE C-S-H EN PRESENCE DU LATEX VEP (PEU OU PAS CHARGE) A $0,5\text{G/L}$ . ....	120
FIGURE 56: IMAGE MICROSCOPE OPTIQUE D'UNE LAME DE VERRE COUVERTE DE C-S-H EN PRESENCE DU LATEX VEPA (TRES CHARGE) A $0,5\text{G/L}$ . ....	120
FIGURE 57 : LES POTENTIELS D'INTERACTION LATEX –SURFACE DANS LE CAS DES PARTICULES PEU CHARGES ONT ETE DIMINUES ARBITRAIREMENT PAR DIVISION PAR UN SCALAIRE (A GAUCHE) ET LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ONT ETE CALCULEES (A DROITE) $U_{\min}$ EST LA VALEUR DU POTENTIEL AU MINIMUM. ....	121
FIGURE 58: ISOTHERME D'ADSORPTION DU LATEX VEP SUR LA SURFACE DES C-S-H OBTENU EXPERIMENTALEMENT ( ) ET PAR SIMULATION NUMERIQUE DE MONTE CARLO AVEC UNE ENERGIE D'INTERACTION= $-13\text{KT}$ ( ) ....	121
FIGURE 59: COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE : EVOLUTION DE LA CONTRAINTE ET DU MODULE ELASTIQUE $G'$ EN FONCTION DE LA DEFORMATION. ....	128
FIGURE 60: CONSOMMATION DES IONS CALCIUM AU COURS DU TEMPS PAR LA FORMATION DE C-S-H DANS UNE SUSPENSION DE POUDRE DE QUARTZ DANS UNE SOLUTION SURSATUREE PAR RAPPORT A LA PORTLANDITE. ....	131
FIGURE 61: IMAGES MEB DE POUDRE DE QUARTZ (GROSSISSEMENT*5000), A) AVANT D'ETRE MIS EN EQUILIBRE AVEC UNE SOLUTION SURSATUREE PAR RAPPORT A LA PORTLANDITE, B) APRES 6 SEMAINES DANS UNE SOLUTION SURSATUREE PAR RAPPORT A LA PORTLANDITE. ....	132
FIGURE 62: CONFIGURATION DE L'OUTIL UTILISE (GEOMETRIE PLAN-PLAN) POUR LES MESURES RHEOLOGIQUES ....	134
FIGURE 63: BALAYAGE EN FREQUENCE APPLIQUE A UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE 1% DE LATEX VEPA PAR RAPPORT A LA MASSE DE LA CALCITE. LES MESURES ONT ETE FAITES DIRECTEMENT APRES LE MALAXAGE, DEFORMATION APPLIQUEE : $8 \times 10^{-5}$ , FRACTION VOLUMIQUE = $0,552$ . ....	135
FIGURE 64: L'EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE $G'$ AU COURS DU TEMPS POUR UNE SUSPENSION DE POUDRE QUARTZ COUVERTE DE C-S-H. $F.V = 0,5$ ; $T = 20\text{C}^\circ$ ; DEFORMATION = $8 \times 10^{-5}$ ; FREQUENCE $1\text{Hz}$ . MALAXAGE PENDANT 3MIN ....	137
FIGURE 65: BALAYAGE EN DEFORMATION APPLIQUE SUR UNE PATE DE POUDRE DE QUARTZ COUVERTE DE C-S-H, A $T = 200\text{MIN}$ . $F.V = 0,5$ ; $T = 20\text{C}^\circ$ ; FREQUENCE = $1\text{Hz}$ . MALAXAGE PENDANT 3MIN ....	137
FIGURE 66: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE PATE DE POUDRE DE QUARTZ COUVERTE DE C-S-H EN FONCTION DU TEMPS. $F.V = 0,5$ . $T = 20\text{C}^\circ$ . CONDITION DE MALAXAGE : TROIS CYCLES DE 20S DE MALAXAGE ET 10 MIN D'ARRET. ....	139
FIGURE 67: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE PATE DE POUDRE DE QUARTZ COUVERTE DE C-S-H EN FONCTION DE LA DEFORMATION IMPOSEE. $F.V = 0,5$ . $T = 20\text{C}^\circ$ . CONDITION DE MALAXAGE : TROIS CYCLES DE 20S DE MALAXAGE ET 10 MIN D'ARRET. ....	139
FIGURE 68: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE PATE DE POUDRE DE QUARTZ COUVERTE DE C-S-H EN PRESENCE DU 4% DE LATEX VEPA/ SOLIDE. $F.V = 0,5$ . $T = 20\text{C}^\circ$ ....	140
FIGURE 69: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE PATE DE CALCITE EN FONCTION DU TEMPS. $F.V = 0,552$ . $T = 20\text{C}^\circ$ . MALAXAGE PENDANT 3 MINUTES. ....	141
FIGURE 70: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE PATE DE CALCITE EN FONCTION DE LA DEFORMATION IMPOSEE. $F.V = 0,552$ . $T = 20\text{C}^\circ$ . MALAXAGE PENDANT 3 MINUTES. ....	142
FIGURE 71: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LATEX SBA LORS DES PREMIERES HEURES SUIVANT LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE : $0,552$ , FREQUENCE $1\text{Hz}$ , DEFORMATION APPLIQUEE $8 \times 10^{-5}$ ....	143
FIGURE 72: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LATEX VEPA LORS DES PREMIERES HEURES SUIVANT LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE : $0,552$ , FREQUENCE $1\text{Hz}$ , DEFORMATION APPLIQUEE $8 \times 10^{-5}$ ....	143
FIGURE 73: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LATEX VEP LORS DES PREMIERES HEURES SUIVANT LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE:	



0,552, FREQUENCE 1HZ, DEFORMATION APPLIQUEE $8 \times 10^{-5}$ .....	144
FIGURE 74: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE DES SUSPENSIONS DE CALCITE ADJUVANTEES DES TROIS LATEX SBA, VEP ET VEPA EN FONCTION DU DOSAGE. FRACTION VOLUMIQUE : 0,552, T= 20C° .....	145
FIGURE 75: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA DEFORMATION D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU LATEX SBA A 200 MINUTES APRES LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE : 0,552, FREQUENCE 1HZ. ....	146
FIGURE 76: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA DEFORMATION D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU LATEX VEPA A 200 MINUTES APRES LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE : 0,552, FREQUENCE 1HZ. ....	147
FIGURE 77: EVOLUTION DU MODULE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA DEFORMATION D'UNE SUSPENSION DE CALCITE EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU LATEX VEP A 200 MINUTES APRES LE MALAXAGE. FRACTION VOLUMIQUE : 0,552, FREQUENCE 1HZ. ....	147
FIGURE 78: EVOLUTION DE LA DEFORMATION CRITIQUE DES SUSPENSIONS DE CALCITE ADJUVANTEES DE LATEX SBA, VEP ET VEPA EN FONCTION DU DOSAGE. FRACTION VOLUMIQUE : 0,552, T= 20C° .....	148
FIGURE 79: PRESENTATION SCHEMATIQUE DU POTENTIEL ZETA .....	165

# Liste des annexes

ANNEXE 1 : PRINCIPE DU POTENTIEL ZETA.....	165
ANNEXE 2 : ANALYSES ICP-OES.....	166
ANNEXE 3 : GRANULOM2TRIE DE LA CALCITE.....	167
ANNEXE 4 :FICHE TECHNIQUE DE LA CALCITE.....	168
ANNEXE 5 : FICHE TECHNIQUE DU QUARTZ.....	169



Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et plus précisément dans l'équipe « Physico-chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux ». Il s'inscrit dans un contexte industriel puisqu'il a été mené en collaboration avec le CEReM, consortium d'Etudes et de Recherche sur les Mortiers, entité constituée en 2003 par le CSTB (Centre scientifique et Technique du Bâtiment) sous l'égide du SNMI (syndicat National des Mortiers Industriels). Il regroupait onze industriels européens dans le domaine des mortiers ou de ses matières premières et s'appuyait sur quatre laboratoires universitaires de recherche. Ce consortium avait pour objectif d'approfondir la compréhension des mécanismes qui régissent les lois des comportements des mortiers via une synergie internationale de compétences.



# **Introduction**



Les latex sont aujourd'hui largement utilisés dans les formulations industrielles où ils sont appréciés pour leurs propriétés d'adhésion dans différents domaines comme la peinture, le papier, l'adhésif et l'industrie cimentaire. En ce qui concerne plus précisément les mortiers et les enduits, ils sont de plus en plus ajoutés dans les formulations comme les mortiers colles, mortiers de réparation, ou enduits de façade pour isolation thermique. L'ajout du latex confère en effet à ces mortiers des propriétés mécaniques, des propriétés d'adhésion ou de perméabilité à l'eau que le liant hydraulique seul ne permet pas d'atteindre[1-4]. Il améliore de façon notable la maniabilité de la pâte à l'état frais, la cohésion et l'adhésion sur les supports pour les mortiers-colles (pose de carrelage) et l'adhésion sur support hydrophobe (pour l'isolation par l'extérieur). Il entraîne également une amélioration de la souplesse du mortier nécessaire pour absorber les contraintes de déformation et des propriétés mécaniques à l'état durci du matériau. Par exemple, dans le cadre l'isolation thermique des bâtiments par l'extérieur, basée sur un système multicouche qui comprend :

- des plaques de polystyrène sur la façade
- un enduit de ciment posé sur le polystyrène dans lequel on incorpore une grille de fibre de verre, afin qu'il supporte mieux les déformations.
- Une finition, peinture ou crépis.

L'application requiert un mortier colle pour fixer le polystyrène sur le béton et un enduit de façade sur le polystyrène. Le cahier des charges des formulations destinées aux mortiers fait appel à des propriétés d'hydrophobie, de tenue à l'eau, mais également de flexibilité et de durabilité. Ces mortiers contiennent généralement une poudre redispersable de latex, du sable et le ciment comme liant hydraulique dans des proportions variables suivant l'application.

Si le constat du formulateur et de l'utilisateur est l'amélioration des propriétés des mortiers par l'ajout de latex, le rôle exact que joue celui-ci sur la construction de la microstructure du matériau au cours de l'hydratation du ciment et de ses propriétés est loin d'être clarifié. En particulier, les interactions entre la matrice minérale que constitue le liant et ces particules organiques pour former une matrice hybride et leurs conséquences sur les propriétés d'usages ne sont pas connues. Comprendre le comportement de ce système complexe et réactif doit permettre, à terme, d'améliorer les performances de ce matériau.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse. L'objectif de ce travail est



## Introduction

d'identifier et mieux comprendre les interactions latex/minéral et en particulier, l'influence des caractéristiques du latex (densité de charge, taille, dosage) sur ces interactions. On s'attachera notamment à étudier la structuration de la pâte adjuvantée de latex au jeune âge et la répartition du latex dans la pâte qui sont autant de paramètres dont dépend nécessairement l'évolution des propriétés du mortiers au jeune âge .

La difficulté de l'étude réside dans le fait que le ciment est un minéral qui évolue continûment lorsqu'il se trouve au contact avec de l'eau comme nous le verrons dans la première partie de ce manuscrit. En effet, le comportement de la pâte de ciment adjuvantée de latex résulte à la fois de l'interaction des billes de latex avec les différentes phases anhydres et hydratées présentes dans le système, mais aussi de l'avancement des différentes réactions d'hydratation elles-mêmes affectées par la présence de latex.

De plus, les latex ont tendance à former un film continu lorsqu'il n'y a plus d'eau dans le milieu et leurs propriétés changent avec la température ce qui rend plus difficile l'étude des interactions latex-minéral [5-7].

La première approche pour une meilleure compréhension de ces interactions est donc de s'affranchir de ces effets liés à l'hydratation de ciment. Ainsi la démarche adoptée ici consiste à étudier des systèmes modèles représentatifs d'une pâte de ciment, qui n'évoluent pas au cours du temps. De cette façon, l'effet induit par les caractéristiques du latex sur les interactions polymère/ciment sera étudié et dissocié des effets liés à l'hydratation qui eux-mêmes influencent l'évolution de la structuration de la suspension.

Ce rapport sera divisé en quatre grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous présenterons en guise d'introduction un état de l'art sur la réactivité du système cimentaire. Nous expliciterons également les résultats obtenus des études précédentes et relatives à notre sujet.

Les systèmes modèles utilisés pour cette étude seront présentés dans la deuxième partie. Seront également présentées dans cette partie les différentes techniques expérimentales permettant d'évaluer les interactions latex/ surface minéral et les paramètres d'étude.

Dans la troisième partie, nous aborderons la caractérisation des interactions entre les latex et la surface du minéral inerte. Ces interactions seront étudiées à travers la détermination de la quantité de latex adsorbée sur la surface du minéral étudié à partir de l'observation de

## Introduction

l'adsorption par microscope optique et par microscope à force atomique. Les résultats seront comparés avec ceux de la simulation numérique de type Monte Carlo de l'adsorption des latex sur la surface du minéral étudié.

Les conséquences de ces interactions seront étudiées à travers les propriétés visco élastiques de la pâte adjuvantée de latex, déterminées par rhéométrie dynamique. Ce travail est présenté dans la quatrième partie.



## **Partie I**

# **Les latex dans les mortiers : synthèse bibliographique**



Un mortier est un système granulaire composé essentiellement de liants hydrauliques (ciment ou chaux), de sables, et éventuellement d'adjuvants tels que le latex, avec une solution interstitielle aqueuse à pH très élevé et riche en ions calcium.

L'ajout du latex dans les mortiers vise à améliorer plusieurs propriétés de celui-ci. A l'état frais, ces latex augmentent la maniabilité et le maintien d'ouvrabilité de la pâte [8], ce qui permet de réduire la quantité d'eau nécessaire au gâchage et d'obtenir ainsi des bonnes propriétés mécaniques à l'état durci en particulier la résistance à la flexion[3]. Leur utilisation permet également d'obtenir des matériaux durables car plus denses et moins perméables, adhérant d'avantage sur les supports [1].

Cependant, le coût et le retard de prise sont les principaux inconvénients de l'ajout de latex. Ce retard qui peut atteindre plusieurs heures et affecte les propriétés du mortier durant les premiers instants après le gâchage[9], est lié à la quantité de latex adsorbée et à sa chimie de surface [10, 11]. Cet effet peut être également lié au système de stabilisation du latex. En effet, Vallée [12] a montré que le latex stabilisé par un colloïde (éther de cellulose) entraîne un retard d'hydratation très important par rapport au même latex stabilisé avec un tensioactif non ionique. Cela peut s'avérer gênant dans certaines applications ou lors de l'utilisation en climat froid. On compensera alors par l'ajout d'un accélérateur de prise, adapté à l'application.

D'autre part, il semble que les latex peuvent également avoir un effet d'entraîneur d'air au sein de la matrice cimentaire. Ce rôle peut être bénéfique pour des applications visant la résistance au gel mais néfaste pour des applications où la résistance mécanique doit être importante. C'est pourquoi les ajouts d'agent antimousse sont communs.

Par ailleurs, la teneur en latex utilisée dans les formulations des mortiers est de 1 à 12% par rapport à la masse de solide. Ces latex doivent avoir des caractéristiques physicochimiques qui permettent d'assurer une bonne stabilité colloïdale dans un milieu à pH très élevé (12-13) et dont la concentration en ions de calcium est également forte (22-30 mmol/l). C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de stabiliser la suspension colloïdale en maintenant les particules éloignées les une des autres, soit par voie électrostatique, en les chargeant par des groupements comme les sulfates, sulfonates ou carboxyliques, soit par voie stérique, en leurs greffant des polymères hydrophiles, ou une combinaison des deux. La nature chimique de la surface des latex est donc le paramètre essentiel qui permet de répondre à ces conditions.

Les performances de ce matériau composite vont dépendre des interactions entre les particules de latex et les surfaces minérales présentes dans le mortier en cours d'hydratation. Il est donc primordial d'appréhender plus en détail ces interactions et d'adapter le type de latex au type de formulation.

La première conséquence de ces interactions est probablement l'adsorption des particules de latex sur les surfaces minérales. Cette adsorption dépendra des caractéristiques du latex, du liant utilisé et de l'affinité de latex pour les phases minérales du mortier[13].

Il convient donc de présenter en détail les acquis concernant ce système granulaire complexe, plus précisément le cas de la composition d'un mortier utilisé comme enduit de façade pour l'isolation thermique, pour lequel le liant hydraulique utilisé est le ciment.

### Introduction à la physico-chimie du système

#### I Le ciment

Le ciment le plus utilisé est le ciment portland, il s'agit d'un liant hydraulique (liant capable de durcir sous l'eau) composé de phases minérales obtenues en portant à très haute température ( $\sim 1500^\circ\text{C}$ ) un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Ces phases minérales sont essentiellement :

- L'alite : silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  noté  $\text{C}_3\text{S}$ <sup>1</sup>
- La bélite : silicate dicalcique  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  noté  $\text{C}_2\text{S}$
- L'aluminate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  noté  $\text{C}_3\text{A}$
- L'alumino-ferrite tétracalcique  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  noté  $\text{C}_4\text{AF}$

Les silicates représentent environ 80% en masse de la composition du ciment tandis que les aluminates sont présents à hauteur de 20% en masse. Les quatre phases constituent le clinker.

---

<sup>1</sup> selon les notations cimentières C:  $\text{CaO}$ , A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S:  $\text{SiO}_2$ , H:  $\text{H}_2\text{O}$ , F:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le clinker contient également d'autres phases minoritaires comme la chaux libre (CaO), K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, MgO. Le ciment portland est constitué de clinker (~95%) et de sulfate de calcium (gypse, hemi-hydrate ou anhydrite, ~5%) qui est rajouté afin de ralentir l'hydratation de la phase aluminatée [14] .

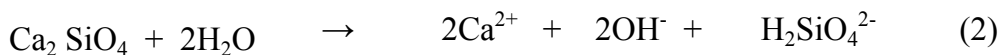
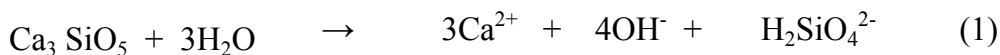
## I.1 L'hydratation de ciment

Les phases du ciment s'hydratent, à différentes vitesses, suivant un processus exothermique de dissolution précipitation pour former un matériau cohésif.

### I.1.1 L'hydratation des phases silicates :

L'hydratation des phases silicates C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S conduit à la formation d'un hydrate de silicate de calcium noté C-S-H, responsable de la cohésion et la prise de la pâte de ciment, selon les réactions de dissolution (1), (2) et précipitation (3) [14, 15]:

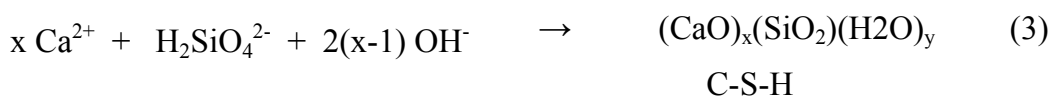
- **Dissolution du C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S :**



L'hydrolyse des silicates produit des ions calcium, hydroxyde et silicates en solution.

- **Précipitation des C-S-H :**

Lorsque la solution interstitielle de la pâte de ciment atteint la sursaturation maximale par rapport aux hydrosilicates de calcium, il y a formation de germes de C-S-H selon la réaction (3) :



$x < 2$

Il faut noter que la teneur en calcium des C-S-H est plus faible que celle du C<sub>3</sub>S ou du C<sub>2</sub>S. Ainsi, la réaction de dissolution/précipitation produit un excès d'ions calcium et d'hydroxyde dont la concentration augmente dans la solution interstitielle du ciment en cours d'hydratation,



jusqu'à dépasser la limite de solubilité de l'hydroxyde de calcium appelé également portlandite (22mmol/l à 25°C) qui peut précipiter selon la réaction suivante(4) :



Du fait de sa solubilité élevée, la portlandite joue le rôle de tampon de pH élevé (>12,5).

A partir de cet instant les quatre réactions deviennent simultanées. La concentration en hydroxyde de calcium reste supérieure à la solubilité de la portlandite et le système reste toujours sursaturé par rapport au C-S-H tant qu'il reste des grains anhydres.

#### *1.1.1.1 Aspect cinétique*

La vitesse des réactions chimiques intervenant pendant l'hydratation dépend des caractéristiques de la surface du solide dissout ou précipité et de l'interface solide-solution. Les deux paramètres qui vont contrôler la vitesse de la réaction sont l'étendue de l'interface, c'est à dire la surface développée par le solide en contact avec la solution, et l'écart à l'équilibre autrement dit le degré de sous-saturation dans le cas de la dissolution et le degré de sursaturation dans le cas de la précipitation.

Dans le cas du processus de l'hydratation, l'étendue de l'interface de dissolution diminue alors que l'étendue de l'interface de précipitation augmente. Pour maintenir la vitesse globale de dissolution égale à la vitesse globale de précipitation, les concentrations en solution évoluent de telle sorte que l'écart par rapport à l'équilibre de la solubilité de la phase qui se dissout augmente pour compenser la diminution de l'étendue de l'interface. De ce fait, en même temps, l'écart à l'équilibre de solubilité de la phase qui précipite diminue ce qui ralentit la vitesse interfaciale de la précipitation. C'est ce que Barret a appelé le chemin cinétique de l'hydratation [16, 17].

#### *Avancement de l'hydratation des silicates calciques*

La courbe d'avancement d'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite est représentée sur la Figure 1. L'avancement de l'hydratation est obtenu par intégration du flux de chaleur dégagé par la réaction et mesuré par calorimétrie. La vitesse instantanée de l'hydratation est la tangente en chaque point de la courbe, elle est maximum au point d'inflexion. Sur la courbe d'avancement on observe trois périodes : une période initiale,

une période accélérée puis une période décélérée. La période initiale est marquée par un important dégagement de chaleur consécutif à la dissolution des phases anhydres qui libèrent très rapidement différents ions (calcium, hydroxyde et silicate). La période accélérée est contrôlée par la vitesse de croissance des C-S-H. Il y a d'abord nucléation hétérogène de germes de C-S-H sur la surface des grains du  $C_3S$ . Les C-S-H précipitent par la suite autour des premiers germes, ils forment ainsi des îlots de croissance qui vont grossir jusqu'à recouvrir entièrement la surface du grain. A partir de ce moment, l'hydratation est contrôlée par la diffusion de l'eau et des ions à travers la couche d'hydrate formée sur les grains d'anhydre, ce qui explique la période décélérée.

L'avancement de l'hydratation pour lequel cette couche devient continue dépend de la granulométrie du  $C_3S$ , de la température et d'une manière générale de tout ce qui peut modifier localement la concentration en hydroxyde de calcium. A titre d'exemple, la Figure 2 montre l'effet de la concentration en hydroxyde de calcium sur l'avancement de l'hydratation et le mode de croissance des silicates de calcium hydraté. Plus la concentration en hydroxyde de calcium est élevée, plus la croissance des C-S-H se fait perpendiculairement au grain anhydre et la période diffusionnelle interviendra alors pour un taux d'avancement bien supérieur à celui à faible concentration [18-20].

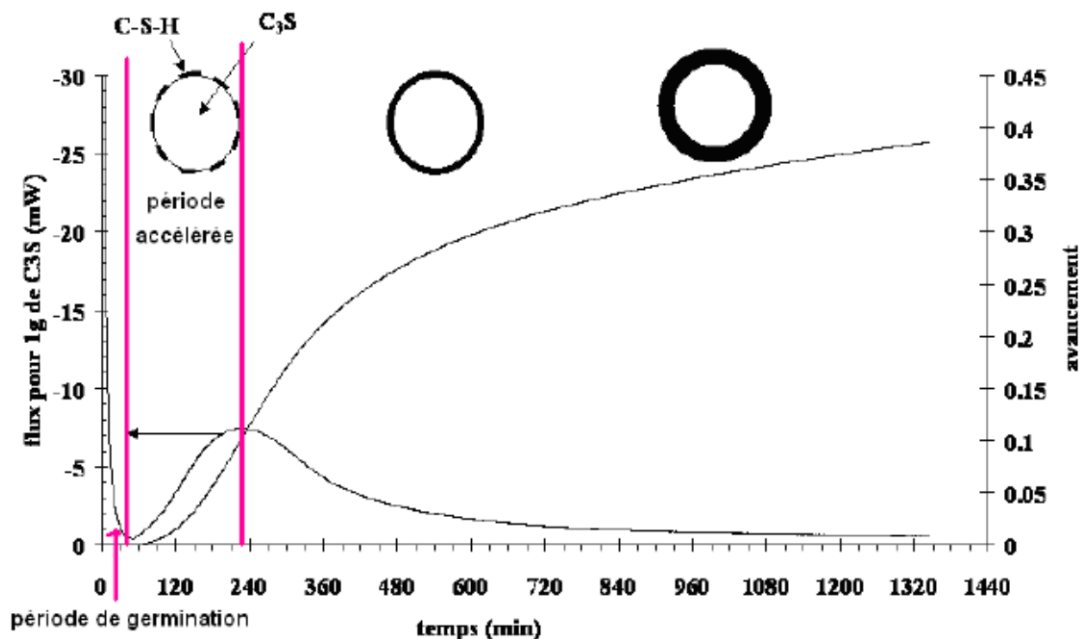


Figure 1: Courbes de flux thermique et de l'avancement réactionnel de l'hydratation du silicate tricalcique dans une solution saturée par rapport à la portlandite superposées aux schémas représentant les différentes périodes d'hydratation d'un grain de  $C_3S$  ( $L/S=0,5$ )[21]

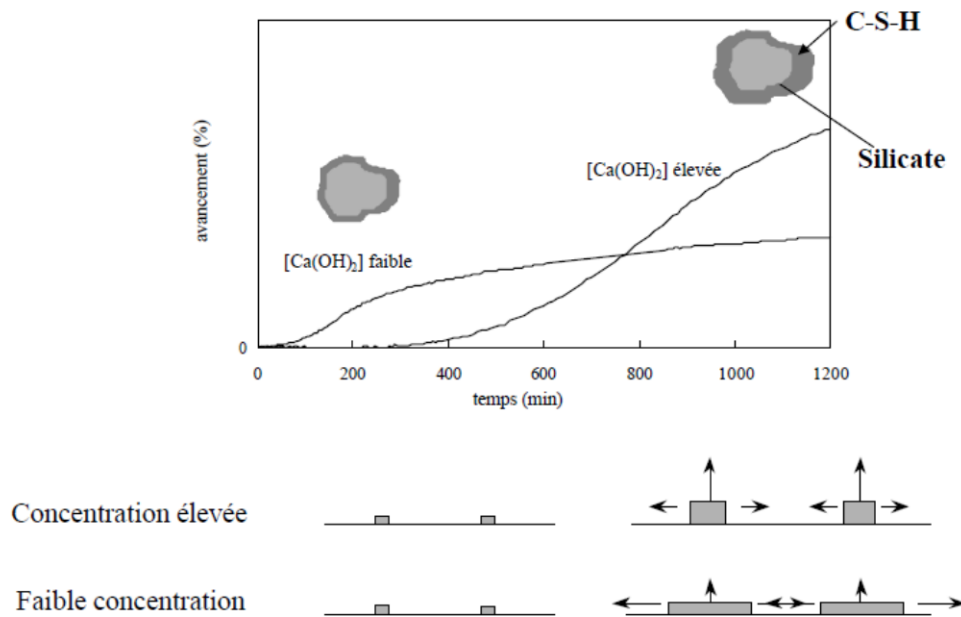
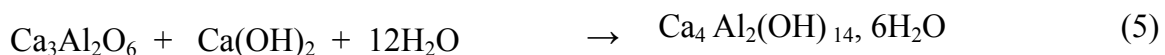


Figure 2: Schéma illustrant les différences au niveau de la croissance des silicates de calcium hydratés à forte et faible concentration en hydroxyde de calcium déduites des courbes cinétiques d'après Garrault [20]

### I.1.2 L'hydratation des phases aluminates :

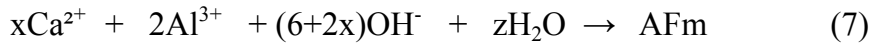
En l'absence de sulfate de calcium, l'aluminate tricalcique réagit très rapidement avec l'eau pour former, en présence de l'excès d'hydroxyde de calcium fourni par l'hydratation des silicates, de l'aluminate tétracalcique hydraté (5) qui fait partie de la famille des aluminates monosubstitués ou AFm. Cela entraîne un raidissement de la pâte de ciment (prise flash) et empêche sa mise en place.



En revanche, en présence de sulfate de calcium ajouté principalement sous forme de gypse, l'hydratation de l'aluminate tricalcique conduit à la formation trisulfoaluminate de calcium ou plus communément dénommé ettringite, selon la réaction lente suivante (6) :



Il est également possible de précipiter une phase AFm dans les premières secondes de l'hydratation (7) :



Une fois que les sulfates sont épuisés il se forme du  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ), l'ettringite devient alors soluble et se dissout partiellement pour former du monosulfoaluminate de calcium.

La complexité d'un tel système apparaît clairement. C'est pourquoi, il est apparu nécessaire de se consacrer sur les silicates de calcium hydraté. Cette démarche simplificatrice s'explique par le fait que cet hydrate, comme nous l'avons mentionné précédemment, est le produit majoritaire de l'hydratation du ciment (50-70%). De plus, il est à l'origine de la cohésion et de prise de ciment. Comprendre le comportement de ces C-S-H dans un milieu très alcalin et à pH très élevé permettra une meilleure compréhension des interactions physico-chimique entre le latex et les phases minérales. Il en sera de même pour la compréhension des résultats qui feront intervenir la chimie de surface de ces C-S-H.

Aussi, les connaissances acquises sur la structure et l'évolution chimique du C-S-H vont être exposées dans le paragraphe suivant.

## **I.2 Propriétés et structure des C-S-H**

Le C-S-H est un réseau de nanoparticules[15] orientées et de tailles élémentaire  $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$  [20] (Figure 3). Ces nanocristallites présentent une surface spécifique très élevée : de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  soit environ cinq cents fois plus grandes que celle de l'anhydre de départ  $\text{C}_3\text{S}$  (surface spécifique  $\sim 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [22] .

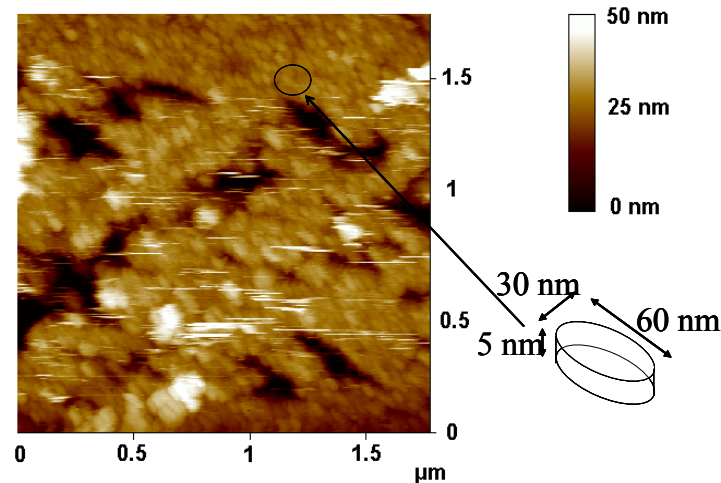


Figure 3: Nanoparticules de C-S-H sur des silicates tricalcique après quatre heures de contact avec la solution d'hydroxyde de calcium observées par AFM [20].

Les C-S-H présentent une structure lamellaire constituée de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'un double plan de calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdres de silicates. Les silicates se présentent sous forme de dimères, ces dimères peuvent être reliés éventuellement par un tétraèdre pontant (Figure 4). L'interfeuillet contient des molécules d'eau et des ions calcium. La concentration de la solution interstitielle en hydroxyde de calcium est à l'origine de la variation du nombre de tétraèdres pontant et de calcium en interfeuillet.

Les tétraèdres de silicates pontant possèdent un oxygène à chacun de leur sommet. Si ces oxygènes ne sont pas partagés avec d'autres tétraèdres, ils portent des protons, formant ainsi des groupes silanols  $\equiv \text{Si-OH}$ .

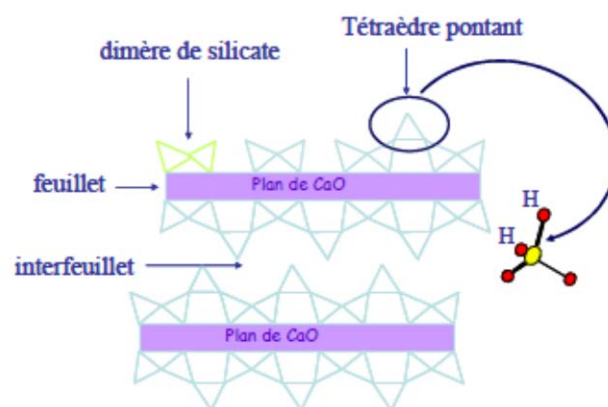
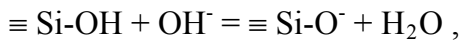


Figure 4: Représentation schématique de la structure en feuillet des C-S-H d'après [23, 24]

### I.3 Evolution de la charge de surface des C-S-H

La force ionique de la solution interstitielle d'une pâte de ciment augmente au cours de l'hydratation, la solution devient très alcaline et rapidement sursaturée par rapport à la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à cause des ions largués dans la solution suite à la dissolution des anhydres. Il en résulte un pH très élevé de la solution interstitielle (12-13). Ce pH contrôle la charge des nanoparticules de C-S-H précipitées. En effet, les sites silanols de la surface des particules de C-S-H sont ionisés quand le pH augmente selon la réaction



générant ainsi une charge négative à la surface de l'hydrate.

Le nombre de sites ionisés augmente avec le pH (Figure 5) ce qui conduit à une très forte densité de charge surfacique négative. Cette charge est compensée par les cations présents dans l'interfeuillet et à la surface.

La densité de charge surfacique peut être évaluée à partir de la structure des C-S-H [25, 26]. La densité de site maximale est environ 4.85 sites/nm<sup>2</sup>.

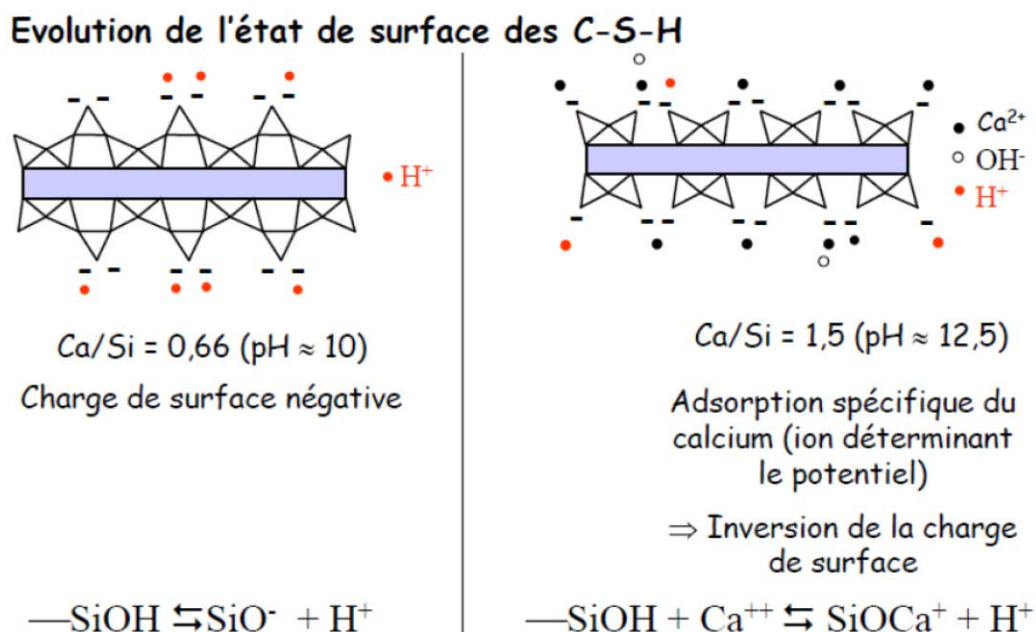


Figure 5: Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H et de l'évolution de l'état de la surface des C-S-H en fonction du pH [27]

D'autre part, plus la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution est élevée, plus la compensation des charges par les ions calcium est importante, allant même jusqu'à inverser le signe du potentiel Zêta des particules (Figure 6) (le principe du potentiel Zêta est présenté en Annexe 1). En effet, le potentiel zêta est négatif pour les faibles concentrations en hydroxyde de calcium, indiquant une charge apparente négative des particules. Pour une concentration de 2 mmol/l en hydroxyde de calcium, le potentiel Zêta est nul, c'est-à-dire que la charge apparente est globalement nulle dans ces conditions. Au delà de cette valeur, le potentiel Zêta devient positif, et la charge apparente des particules est par conséquent positive. Cette inversion de charge due aux ions calcium présents dans la solution d'équilibre, a été décrite par Labbez et coll. [28] par simulation « Monte Carlo ». Les interactions électrostatiques entre la surface des particules négativement chargées et les ions calcium provoquent une accumulation d'ions calcium au voisinage de la surface des particules de C-S-H[15, 28-30]. Cette accumulation d'ions calcium est telle qu'elle surcompense la charge négative de la surface rendant ainsi la charge apparente des particules positives [29].

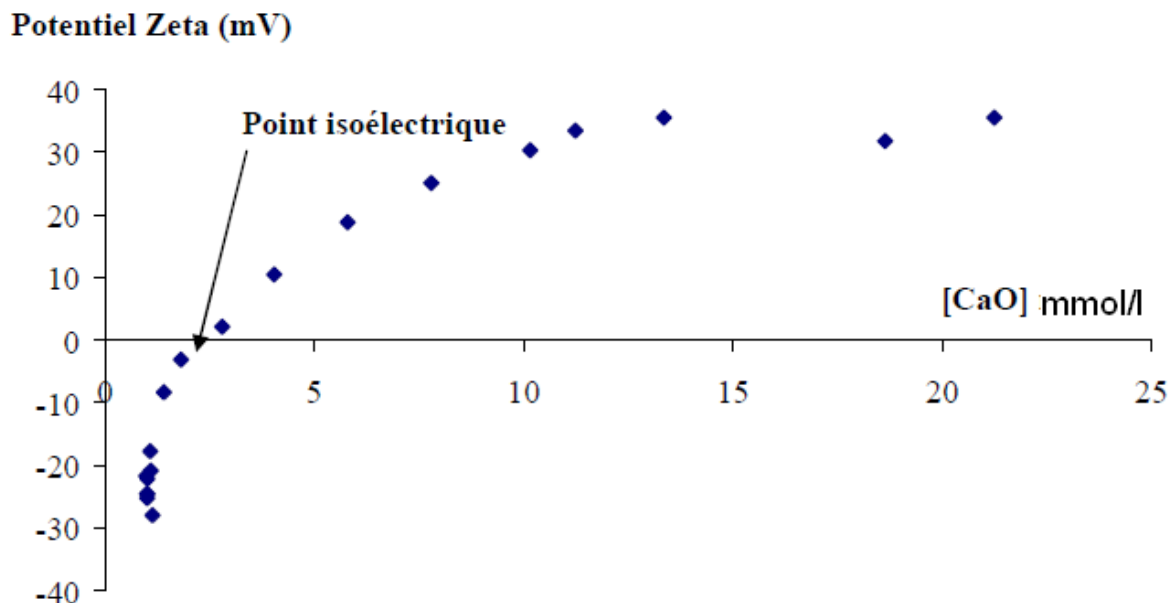


Figure 6: Evolution du potentiel Zeta du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre [28]

En présence des sulfates comme c'est le cas dans la pâte de ciment, Nachbaur [31] a observé un déplacement du point isoélectrique vers les concentrations en calcium élevée lorsque la concentration en sulfate augmente. Ceci a été expliqué par l'adsorption des sulfates à la

surface des C-S-H, ce qui en accentue le caractère négatif. La quantité de sulfate adsorbée dépend donc de leur concentration en solution et essentiellement du rapport Ca/Si des C-S-H. plus le rapport Ca/Si est élevé plus la capacité de sorption augmente [32, 33] .

Nous sommes donc face à un système granulaire complexe qui évolue dans le temps. En effet, durant l'hydratation du ciment, la température augmente à cause des réactions exothermiques, et la teneur en eau diminue. S'ajoute à cela, le fait que la composition ionique de la solution interstitielle varie au cours du temps suite à la dissolution des anhydres, et la surface développée et la chimie de surface des phases minérales évoluent au cours du temps du fait de la précipitation des hydrates. Autant de paramètres qui influencent l'avancement de l'hydratation et donc les propriétés mécaniques de la pâte de ciment.

#### **I.4 Microstructure de la pâte de ciment**

Le passage de la pâte de ciment d'un matériau mou à un solide se produit en deux étapes successives : la coagulation et la rigidification.

Aux premiers instants, la pâte de ciment se présente comme une suspension de grains anhydres et d'eau, dès la première minute après le gâchage, sous l'effet de la gravité et du mouvement des grains lié au malaxage, les grains viennent au contact les uns des autres et les forces attractives l'emportent, la pâte coagule et forme un agrégat infini pour former une structure connectée. Les agrégats peuvent être facilement détruits à la moindre sollicitation.

La rigidification est le renforcement de cette structure qui transforme la pâte de ciment en matériau dur. Les hydrosilicates de calcium précipitent à la surface des grains anhydres et en particulier aux points de contact. La multiplication du nombre de contacts entre les particules a pour effet d'augmenter les surfaces en contact et ainsi la résistance de l'agglomérat (Figure 7).



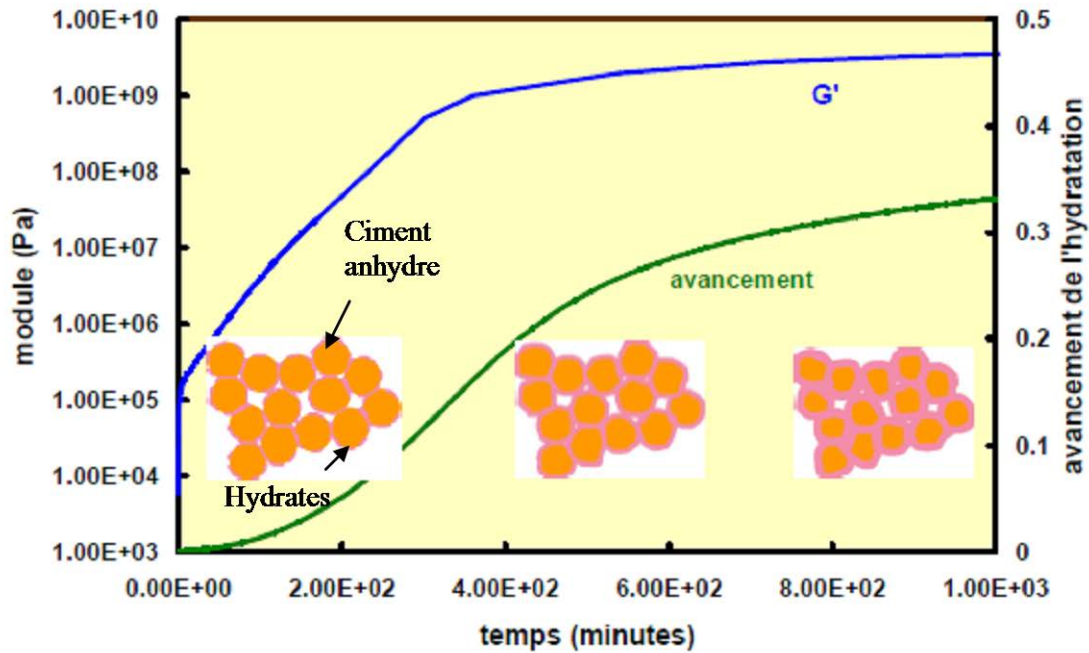


Figure 7: Evolutions du module et de l'avancement d'hydratation d'une pâte de ciment en fonction du temps [34]

La structure obtenue, même à long terme, est poreuse. Cette porosité est directement liée à la concentration en solide de la pâte exprimée généralement par le rapport massique eau/ciment. Comme la résistance dépend directement de la porosité, augmenter la résistance de la pâte revient à diminuer la porosité.

## II Les latex

Le latex est une dispersion colloïdale constituée de polymères dispersés dans une phase aqueuse. Les latex de synthèse sont apparus dans les années 1930 et sont actuellement utilisés dans un grand nombre de domaines. L'aptitude à former un film continu, est une des plus importantes propriétés du latex et la plus attendue pour la plupart des applications. Dans le cas des mortiers modifié par des latex, Afridi et al.[35] ont montré par MEB que la présence d'un film de polymère améliore la cohésion entre les constituants du mortier et sa durabilité. En effet, à 28 jours et en absence de film polymère, le réseau constituant le mortier est moins compact et résiste moins à l'attaque à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique.

Le phénomène de filmification est le résultat de l'évaporation d'eau qui augmente la fraction volumique en polymère, engendrant la formation d'un empilement de sphères de particules en contact, qui se déforment suffisamment et coalescent (due aux forces capillaires et interfaciales) pour former un film continu de polymère, à partir d'une température donnée proche de la température de transition vitreuse ( $t_g$ ) du polymère [36-38]. Cette température définit une température minimale de formation de film (TMFF) [37](Figure 8).

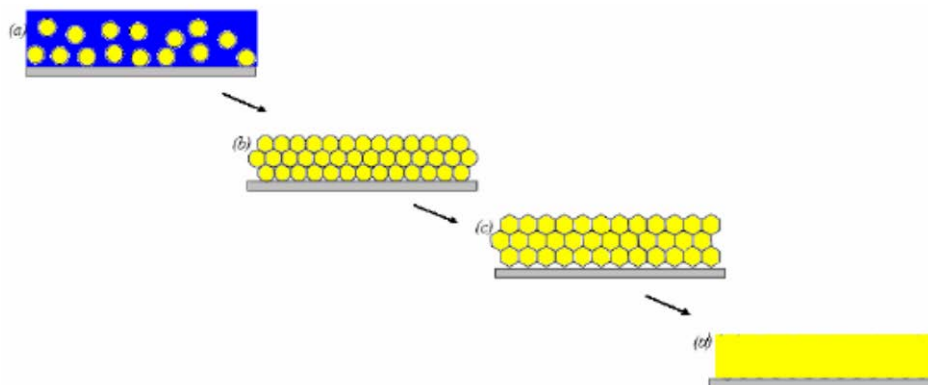


Figure 8: Schéma de la filmification d'un latex. a) évaporation d'eau b) compacité maximale c) déformation des billes d) formation d'un film continu de polymère [10]

La formation et la structure d'un film de latex a été largement étudiée par différentes méthodes d'investigation en particulier par microscope à force atomique (AFM) [39, 40], microscope électronique à transmission [41] et microscope électronique à balayage (MEB). Il semble que les systèmes de stabilisation ajoutés à la suspension de latex pour éviter l'agrégation des particules, peuvent modifier la morphologie du film formé après l'évaporation d'eau. En effet, l'empilement et l'ordre des particules à la surface du film dépendent du stabilisant utilisé [42].

## II.1 La stabilité colloïdale des latex

Les latex sont dans un état physique qui est susceptible d'évoluer. En effet les particules dispersées dans l'eau subissant le mouvement Brownien, peuvent s'agréger les unes avec les autres. Ceci est la conséquence de plusieurs forces agissant sur le système. Ces forces peuvent

être décrites par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) [43, 44] qui inclut les forces attractives de London-Van der Waals et les forces répulsives de la double couche électrique. Dans certains cas, d'autres forces, dites « non-DLVO », peuvent intervenir comme les forces d'hydratation, les forces hydrophobes, les forces stériques, les forces de corrélations ioniques [45-47].

### II.1.1 Théorie DLVO

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) est basée sur l'hypothèse que les forces qui s'exercent entre deux surfaces dans un liquide peuvent être considérées comme la résultantes de deux contributions antagonistes : les forces attractives de Van-der-Waals et les forces répulsives dues à la pression du nuage de contre ions de la double couche électrique.

#### II.1.1.1 Forces de Van-der-Waals

Les forces de Van-der-Waals sont des forces électromagnétiques s'exerçant entre molécules ou atomes. Il s'agit de la contribution de trois types de forces distinctes résultant de différents effets :

- **force de Keesom (effet d'orientation)** : elle caractérise les interactions dipôle-dipôle de molécules et qui s'écrit sous la forme

$$W_k(r) = - C_K / D^6 \quad (8)$$

$C_K$  est la composante d'orientation et  $D$  la distance de séparation entre deux particules.

- **force de Debye (effet d'induction)** : décrit les forces dipôle-dipôle induit des molécules non polaire

$$W_i(r) = - C_i / D^6 \quad (9)$$

$C_i$  est la composante d'induction

- **force de London (effet de dispersion)** : décrit les interactions dipôle instantané-dipôle induit.

$$W_d(r) = - C_d / D^6 \quad (10)$$

$C_d$  est la composante dispersion

La force de Van-der-Waals est donc la somme de ces trois forces élémentaires et s'écrit sous la forme suivante :

$$W_{\text{vnd}} = C_k + C_i + C_d / D^6 = C_{\text{vnd}} / D^6 \quad (11)$$

L'intégration de ces forces élémentaires sur un ensemble d'atomes formant un corps permet de calculer ensuite leur contribution globale au niveau de l'interaction entre deux corps macroscopiques. Dans ces conditions, les forces de Van-der-Waals sont décrites en fonction de la géométrie des corps et d'un coefficient A nommé constante d'Hamaker [48-50]. Une approximation simple de cette constante A, qui a une dimension d'énergie, est donnée par :

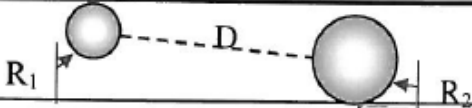
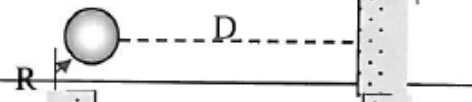
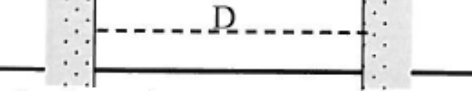
$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (12)$$

Où C est le coefficient du potentiel de paire interatomique, et  $\rho$  la densité atomique.

Dans cette approche on néglige toutes les déformations du nuage électronique induites par les voisins. Une expression plus rigoureuse est donnée par la théorie de Lifshitz qui fait intervenir les constantes diélectriques des différents milieux. Avec cette approche seule la définition de la constante d'Hamaker est modifiée.

Le Tableau 1 résume les expressions utiles des énergies d'interaction entre deux corps en fonction de leur géométrie.

Tableau 1: Expression des forces de Van der Waals en fonction de la géométrie des corps en présence [51].

GEOMETRIE	FORCE
Sphère - sphère 	$F_{VDW} = -\frac{A}{6.D^2} \frac{R_1.R_2}{R_1+R_2}$
Sphère - plan 	$F_{VDW} = -\frac{A.R}{6.D^2}$
Plan - plan 	$F_{VDW} = -\frac{A}{6.\pi.D^3}$ par unité d'aire

Pour les latex usuels, la constante de Hamaker dans l'eau vaut une à deux fois l'énergie d'agitation thermique ( $KT=4,1 \cdot 10^{-21}$  J)[48]. Dans ces conditions, les attractions de Van-der-Waals ne sont efficaces que si les particules peuvent s'approcher à des distances très courtes.

### *II.1.1.2 Forces de double couche électrique*

Les particules dispersées dans l'eau ou tout autre liquide dont la constante diélectrique est très élevée, développent normalement une charge surfacique soit par ionisation ou dissociation des groupes de surface, soit par adsorption des ions présents dans la solution. Cette densité de charge est compensée dans la solution par une couche ionique formée par les contre-ions. Le recouvrement de ces couches ioniques dû au rapprochement des particules, induit une pression osmotique supérieure à celle du reste de la solution. Cette pression crée donc une répulsion entre les particules en s'opposant au recouvrement.

Contrairement aux forces d'attractions de Van-der-Waals qui sont à courte portée, les répulsions dues à la double couche ionique sont à plus longue portée. Cette caractéristique joue un rôle très important dans la stabilité colloïdale des particules.

La théorie DLVO reste fiable pour des particules faiblement chargées, en revanche cette théorie est mise en défaut dans les cas suivant [52] :

- la densité de surface est très grande
- le cas des particules dispersées dans des électrolytes contenant des ions multivalents ou dans des milieux de salinité très élevée
- pour les particules dont la surface sont couvertes par des espèces adsorbées (tensioactifs,...).

Par conséquent, il faudra prendre en compte l'existence d'autres forces, comme les forces d'hydratation, les interactions hydrophobes, et les forces de corrélations ioniques ... qui rentrent en jeu pour la stabilité des colloïdes.

## **II.1.2 Forces non- DLVO**

### *II.1.2.1 Forces d'hydratation*

Les forces d'hydratation semblent intervenir chaque fois que des molécules d'eau se lient fortement aux surfaces contenant des groupes hydrophiles. Ces forces de nature répulsive et de courte portée, décroissent exponentiellement en fonction de la distance séparant les surfaces [53, 54].

L'intensité des forces d'hydratation dépend fortement de l'affinité des surfaces vis-à-vis des molécules d'eau et de la modification de la chimie de surface en fonction des paramètres ioniques de la solution. Par conséquent, la stabilité de ces forces est très dépendante du type d'ions présents, de leur concentration et du pH de la solution.

#### *II.1.2.2 Forces hydrophobes*

La plupart des latex sont formés de polymères hydrophobes portant des groupes apolaires [55]. Lorsque les molécules hydrophobes sont présentes dans l'eau, elles rompent le réseau local constitué par les liaisons hydrogènes, et l'aire d'interface entre l'eau et le solide hydrophobe est minimisée, ce qui favorise l'agrégation des particules. L'énergie libre d'adhésion est extrêmement forte, à titre d'exemple cette énergie vaut  $1000KT$  pour une surface de contact  $S=10^2 \text{ nm}^2$ .

Ce réseau va donc se reconstituer afin de séparer les molécules hydrophobes qui elles mêmes vont avoir tendance à fuir l'eau : c'est l'interaction hydrophobe.

Les attractions entre les surfaces hydrophobes peuvent intervenir à des distances allant jusqu'à 10nm ou plus[56]. Ces attractions sont beaucoup plus fortes que celles dues aux forces de Van-de-Waals et à plus longue portée.

#### *II.1.2.3 Forces de corrélation ioniques*

Bien que la théorie DLVO soit à même de prédire le comportement de nombreux systèmes colloïdaux, des cas pratiques et des simulations viennent contredire ses prédictions. En effet, la théorie DLVO utilise l'équation de Poisson-Boltzmann qui est une approximation de champ moyen, dans laquelle les interactions et les corrélations entre ions ne sont pas prises en considération. Elle néglige le caractère dynamique et fluctuant des densités ioniques dans la double couche électrique.

Les particules chargées sont immergées dans un nuage de contre ions dont la densité peut varier. Ces fluctuations locales de densités ioniques provoquent l'apparition d'un champ électrostatique non nul. Cela peut conduire à de forces attractives importantes entre les interfaces chargées qu'on nomme forces de corrélations ioniques.

Les simulations numériques de type Monte Carlo canonique (N,V,T) [57-59] ont montré que les forces de corrélation ioniques sont sensibles à la densité de charge surfacique et la séparation des interfaces. De même, la valence et de la taille du contre-ion jouent un rôle important. En effet, pour des systèmes de forte densité de charge surfacique, ces corrélations sont beaucoup plus importantes pour les contre-ions divalents ou de valence supérieure, que pour les monovalents.

En conséquence, les forces de corrélation ionique jouent un rôle primordial lorsque des contre-ions divalents sont mis en œuvre dans des systèmes de forte densité de charge surfacique.

Nous pouvons donc citer plusieurs paramètres qui contrôlent la stabilité des latex et leurs propriétés comme la force ionique et les interactions interparticules. L'extraction de l'eau qui sépare les particules de latex par évaporation d'eau ou par filtration peut également favoriser l'agrégation des particules de latex. Un autre paramètre qui affecte la stabilité des particules est la température. En effet, à température élevée, l'agitation thermique est augmentée, ce qui facilite le passage des barrières qui limitent l'agrégation.

### **III Les propriétés mécaniques du mortier adjuvanté de latex**

Les conséquences de l'ajout de latex sont également visibles sur la rhéologie et les propriétés mécaniques de la pâte fraîche et durcie du mortier.

Le principal effet causé par l'ajout de latex dans le système cimentaire est une nette amélioration de la maniabilité [60, 61] . Cette propriété est intéressante, car on pourra diminuer le taux d'eau de gâchage, pour obtenir la consistance voulue, et donc, améliorer encore les résistances mécaniques.

En effet, Les études menées par Goto [10] sur des pâtes de ciment adjuvantées de différents latex (latex acrylique et latex polyvinylique), ont montré que la présence de ces latex induit une augmentation du seuil d'écoulement de la pâte de ciment fraîche. Cet effet a été expliqué par la formation de chélates entre le latex et le ciment. Les seuils d'écoulement générés par les latex chargés sont deux fois supérieurs à ceux générés par les latex non chargés.

Par ailleurs, les travaux de Barluenga et Hernandez-Olivares [62] sur des mortiers

adjuvantés de latex SBR( Styrène Butadiène), a un rapport Eau/Ciment= 0.55 constant, ont montré que l'ajout de 5 à 25% de latex SBR entraîne une diminution du module élastique. Ce module augmente avec l'âge de la pâte en lien avec la formation des différents produits d'hydratation de la pâte de ciment. Ce comportement varie selon le latex utilisé. De même Nicoleau [11] note une diminution du module élastique et une augmentation de la déformation critique d'une pâte de ciment adjuvantée de latex. Le latex apporte donc une plus grande élasticité au réseau solide que le ciment pur.

A l'état durci, la résistance en flexion augmente avec le taux de latex ajouté. Pour une même maniabilité, la résistance en flexion augmente d'environ 33% par ajout de 5% de latex polyacrylique, tandis que la résistance en compression reste identique à celle du mortier non adjuvanté [2]. Goto [10] a montré une diminution des modules d'élasticité dynamique et de la contrainte de rupture en compression des pâtes de ciment adjuvantées aussi bien à 24h qu'à 28 jours d'hydratation. Cette diminution pourrait trouver son origine dans le ramollissement du matériau induit par la présence du latex. En revanche, la contrainte de rupture en flexion est augmentée en présence de latex à 28 jours d'hydratation, ce qui a été corrélé à une diminution de la porosité du matériau. Effectivement, Ohama [63] a montré que le volume total poreux a tendance à diminuer avec une augmentation du rapport polymère/ciment. Il peut être réduit de moitié pour un rapport Eau /Ciment constant. Barluenga et Hernandez-Olivares [62] ont également observé une diminution de contrainte en compression en augmentant le pourcentage de latex de 5 à 20% par rapport au solide. Contrairement à ce que Goto [10] a pu observer, à 28 jours d'hydratation la contrainte en flexion ne semble pas dépendre du pourcentage de latex si les expériences sont réalisées en maintenant le rapport eau/ciment= 0,55 constant. Cependant si la consistance de la pâte est fixée, on retrouve la même tendance que celle observée par T.Goto. L'augmentation de la contrainte en flexion des pâtes adjuvantées de polymères à fluidité constante a été expliquée par la réduction du rapport eau/ciment due à l'effet du latex.

Par ailleurs, les mortiers adjuvantés de latex ont une structure pour laquelle les particules de latex remplissent les pores de la matrice cimentaire ou les scellent par un film continu de polymère. Cet effet augmente avec le pourcentage de latex, il en résulte une amélioration de la perméabilité du matériau[1].

D'autre part, la durabilité du matériau est également améliorée par l'ajout du latex [2, 64].



En effet, Saija a montré que pour des mortiers traités pendant 7 jours par une solution de 0.1N de  $\text{CaCl}_2$ , la pénétration des ions chlorure est beaucoup moins profonde que celle des mortiers sans latex, il note une profondeur de pénétration de 30mm pour les mortiers sans latex contre 2mm pour un mortier à 15% de latex acrylique.

De même, la résistance au gel est également augmentée en présence de latex, cet effet est plus marqué pour des pourcentages supérieurs à 5% de latex [65]. Ceci a été interprété par la diminution de la porosité qui résulte de la diminution du rapport eau/ciment, du remplissage des pores par les particules de latex et de l'entraînement d'air introduit par les latex et les surfactants.

Les propriétés mécaniques d'une pâte de mortier adjuvantée de latex sont donc corrélées aux propriétés du latex utilisé. Le choix du latex pour une certaine application, nécessite donc des connaissances physico-chimiques du latex utilisé et de ses interactions avec la matrice cimentaire. Ces interactions sont elles mêmes affectées par plusieurs paramètres notamment les caractéristiques du latex à savoir :le dosage de latex, sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la charge des latex et les surfactants utilisés pour la stabilité des latex [66-68]. Ceci sera discuté dans le paragraphe suivant.

### **IV Interaction latex/ surfaces**

L'adsorption de latex sur différentes surfaces est un sujet de recherche dans différents domaines.

Pour la plupart des applications, la structure des particules de latex sur les surfaces peut se présenter, à une certaine concentration, sous forme de film continu. Cependant, il existe des applications pour lesquelles les particules de latex ne forment pas de film mais conservent plutôt leurs identités de particule isolées sur les surfaces (industrie du textile [69], papier...). Dans ce cas, la distribution et l'adhésion des particules sur les surfaces représentent des propriétés très importantes qui gouvernent la cohésion des matériaux composites et dépendent bien évidemment des caractéristiques du latex et des surfaces.

Dans ce paragraphe, nous allons donc présenter les acquis concernant ces paramètres qui influencent les interactions entre le latex et différentes surfaces. Cela permettra une meilleure

compréhension des interactions entre le latex et les surfaces minérales de ciment. Les connaissances d'ores et déjà acquises concernant les interactions entre le latex et les phases minérales du ciment seront également exposées.

#### **IV.1 Paramètres influençant les interactions latex /surfaces inorganiques**

Comme nous l'avons déjà dit, les interactions entre le latex et la surface des substrats, et donc l'adhésion des particules de latex sur les substrats, dépendent:

- des caractéristiques du latex à savoir : la température de transition vitreuse  $T_g$ , la densité de surface des groupes fonctionnels portée par les particules de latex, le dosage du latex et les stabilisants ajoutés à la suspension du polymère.
- des caractéristiques des substrats utilisés.

Dans ce sens, des travaux ont été menés par Granier et Sartre [70] visant essentiellement à comprendre le mécanisme gouvernant l'adhésion des particules de latex modifié par des groupes carboxyliques, sur des surfaces inorganiques comme la silice, le mica et le carbonate de calcium. De ce fait, les échantillons ont été préparés en plaçant  $0,2 \cdot 10^{-3}$  g/l de solution de latex sur la surface des substrats qui est de  $16 \text{ mm}^2$ . Ces échantillons ont été séchés à température ambiante et observé ensuite par microscope à force atomique (AFM) (à l'air, en mode contact). Les images obtenues par AFM montrent que, pour les latex ayant une  $T_g$  supérieure à la température de séchage de l'échantillon, les particules restent sphériques et se déplacent facilement avec la pointe (faible adhésion sur les surfaces). En revanche si la  $T_g$  des latex est inférieure à la température de séchage, les particules se déforment à cause de la mobilité des chaînes polymériques, et l'adhésion entre les particules de latex et la surface augmente en augmentant la densité de surface des groupes acide acrylique portés par les latex, et en augmentant la basicité de la surface du substrat (adhésion forte dans le cas du carbonate de calcium et faible dans le cas de la silice).

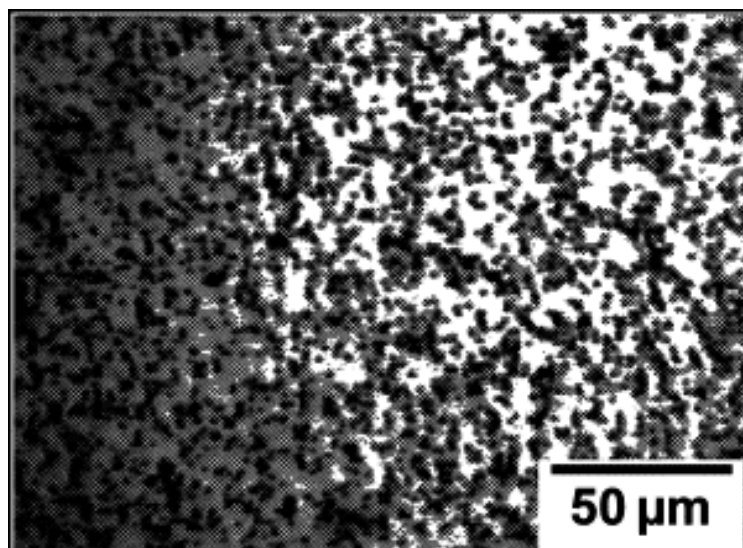


Figure 9: Image des particules de polystyrène déposées sur une électrode de nickel, observée dans une cellule à écoulement laminaire à  $t=60\text{min}$ . Potentiel appliqué :  $-1,5\text{V}$ . Débit de circulation de la solution  $3\text{mL min}^{-1}$  [71].

D'autre part, les surfactants ajoutés aux suspensions de latex afin d'éviter l'agréation, peuvent influencer l'adsorption de celui-ci en modifiant les propriétés interfaciales des surfaces. Ceci est confirmé par les travaux de Filiatre et al [71] concernant l'électrodéposition des particules de polystyrène sur une électrode de nickel. Les expériences sont réalisées dans une cellule à écoulement laminaire. En effet, à faible concentration de surfactant ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ), ils ont observé un dépôt de particules monodispersées de polystyrène sur la surface de l'électrode (Figure 9). L'augmentation du taux de couverture de cette dernière est linéaire en fonction du temps jusqu'à 60 minutes (Figure 10) et la déposition des particules semble être irréversible même en augmentant la force ionique.

Quand la concentration du surfactant augmente ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), la plupart des particules ne s'attachent pas à la surface de l'électrode. Elles migrent vers le bulk et ralentissent lors de leur approche de la surface de l'électrode en s'approchant les unes des autres pour former des agrégats (Figure 11). Cet effet a été attribué à l'adsorption des couches de surfactant sur l'électrode augmentant ainsi les répulsions entre les particules chargées du latex et le surfactant adsorbé sur l'électrode ce qui empêche la déposition des particules du latex sur la surface de l'électrode.

L'effet des stabilisants sur l'adsorption des particules de latex est également observé par Backfolk et al [72] en utilisant des agents de dispersion comme le polyacrylate de sodium

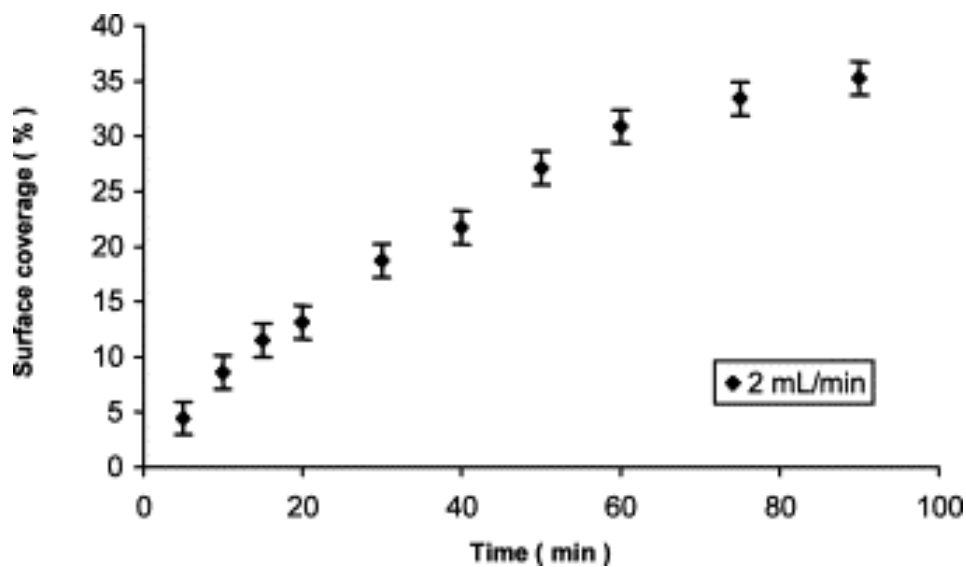


Figure 10 : Taux de couverture de la surface d'électrode de nickel par les particules de polystyrène, observé dans une cellule à écoulement laminaire. Potentiel appliqué : -1,5V. Débit de circulation de la solution 2ml min<sup>-1</sup> [71].

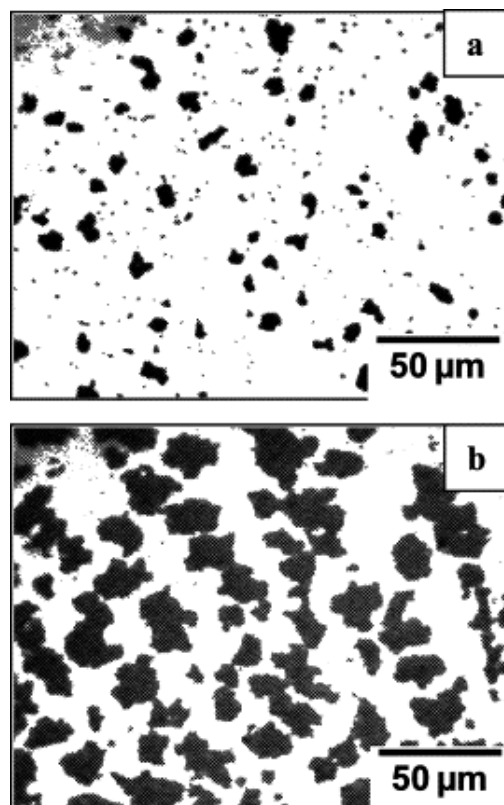


Figure 11: Image des particules de polystyrène déposées sur une électrode de nickel, observée dans une cellule à écoulement laminaire avec une solution de  $5 \times 10^{-4}$  M de CTAB.: (a) à  $t=10$  min ; (b) à  $t=60$  min. Potentiel appliqué : -1,5V. Débit de circulation de la solution 3mL min<sup>-1</sup> [71].

(PANa) pour des suspensions de carbonate de calcium. Les résultats obtenus ont montré une diminution des interactions attractives entre les particules de latex et la calcite en présence du PANa due à une adsorption compétitive entre ce dernier et le latex sur la surface du carbonate de calcium.

Un autre paramètre pouvant également influencer les interactions et les forces d'adhésion des particules de latex est la rugosité des surfaces. Les études menées par Assemi et al ont montré qu'en plus des forces d'hydratation, la rugosité des surfaces peut réduire les forces d'adhésion en réduisant l'aire de contact entre les particules et la surface [73]. L'effet de cette rugosité a été également mis en évidence par Sun et Walz [74] d'une manière générale par simulation numérique. En effet, il s'avère que l'énergie d'interaction entre particules qui présentent une rugosité est différente de celle entre deux sphères lisses et cela pour toute distance de séparation.

Par ailleurs, l'interaction entre les particules du polymère et la surface chargée négativement peut être améliorée par la présence des cations multivalents. Dans ce cas, l'adsorption des colloïdes est vraisemblablement due à l'inversion de la charge de la surface par les cations multivalents à cause des forces électrostatiques sans qu'il y ait de formation de liaison. Selon Backfolk et al [72] ces ions vont non seulement écranter la charge des surfaces, mais également agir comme des sites de fixation ce qui favorise l'adsorption [72]. En effet, ils ont montré, sur une étude menée sur l'adsorption du latex styrène/butadiène sur le carbonate de calcium, l'existence d'une interaction forte entre les particules de latex et les ions calcium provenant de la dissolution de la calcite (Figure 12). Ces ions divalents s'adsorbent sur la surface des particules de latex et par conséquent, réduisent les répulsions entre les particules et la calcite conduisant ainsi à une forte adsorption des particules de latex sur la calcite.

L'effet des ions multivalents sur l'adsorption a été également mis en évidence par Filby et al [75]. En effet, les expériences d'adsorption de latex modifié par des groupes carboxyliques réalisées par microscopie par fluorescence sur différents minéraux ont montré une forte influence du pH et de la présence des ions trivalents sur les interactions colloïde/ minéral. Ainsi, l'adsorption de ce colloïde sur des surfaces silicates comme la muscovite et la biotite augmente en présence du cation trivalent Eu(III). Cet effet n'est observé qu'à partir de l'ajout de  $10^{-5}$  M de Eu(III).

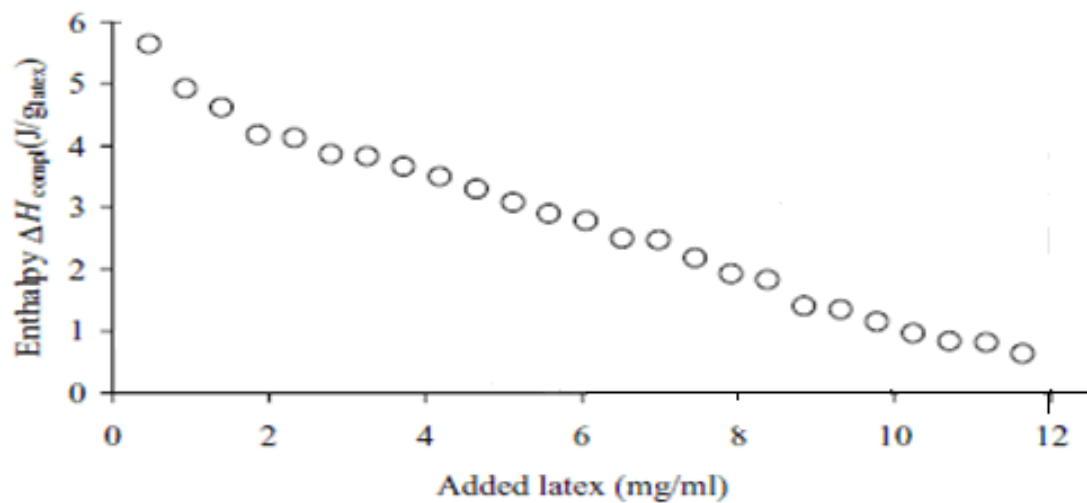


Figure 12: Variation d'Enthalpie d'interaction (obtenue par titration calorimétrique isotherme) [72] entre le latex styrène/butadiène et le surnageant obtenu à partir d'une suspension de carbonate de calcium . L'interaction endothermique observée après l'ajout du latex indique que les ions provenant de la dissolution de la calcite en particulier les ions calcium, interagissent fortement avec les groupes anioniques présents sur la surface du latex

#### IV.2 Interaction latex/surface : cas des composites latex/ciment

La distribution des particules de latex dans une pâte de ciment peut être également affectée par la présence des additifs, comme les agents stabilisants ajoutés au polymère ou à la suspension du mortier. Ces derniers jouent un rôle de tout premier ordre dans l'interaction polymère-ciment et donc des propriétés mécaniques du composite [76, 77]. Ces stabilisants vont être les premiers à rencontrer les grains de ciment, la rapidité d'adsorption et donc l'impact du latex sur les propriétés de la pâte de ciment dépend de leur affinité pour les particules minérales. Les travaux de thèse de Goto [10] et Nicoleau [11] ont également montré le rôle du système de stabilisation du latex sur sa capacité à interagir avec les constituants du ciment. Il apparaît notamment que la densité de charge des particules de latex est un paramètre important gouvernant l'adsorption du latex.

Par ailleurs, les ions présents dans la solution interstitielle du ciment comme les sulfates et calciums ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) représentent un autre paramètre affectant les interactions entre le latex

et phases minérales de ciment [76, 78]. En effet, il a été montré, par la méthode des restes en utilisant la spectrométrie d'absorption, que le plateau d'adsorption de latex acrylique et son affinité pour les surfaces minérales du ciment, diminuent en présence de sulfate[76]. Cette compétition entre le latex et les sulfates est également observées par Yamada et Haneara concernant l'étude de l'adsorption des latex carboxylés en présence de sulfate [79, 80] .

Enfin, il convient de souligner l'influence de l'eau introduite lors du gâchage sur la répartition des particules du latex dans le mortier. La redispersion du latex et son adsorption sur les phases minérales dépendent naturellement de la quantité de phase aqueuse accessible. Or, la quantité d'eau disponible pour le latex dépend non seulement de l'avancement de la réaction d'hydratation, mais également de la disparition d'eau par évaporation. La diminution de la quantité d'eau peut provoquer un arrêt prématuré de la réaction d'hydratation avec des conséquences négatives sur les propriétés mécaniques, et forcer les particules de latex à se déformer et à adhérer sur les surfaces minérales, et éventuellement à coalescer si la concentration en latex est suffisamment élevée pour favoriser le contact entre les particules de latex.

Nous avons jusqu'ici reporté principalement les paramètres influençant la répartition des particules de latex dans le mortier frais, ainsi que les conséquences des interactions entre ces particules de latex et les phases minérales sur les propriétés mécaniques du mortier. Les études ont souvent été réalisées sur des pâtes de ciment adjuvantées de latex, système représentatif du mortier. Néanmoins l'analyse des résultats obtenus avec ces systèmes reste compliquée du fait de la réactivité du ciment dans l'eau et de l'interaction du latex avec l'hydratation des différentes phases du ciment. En effet, le comportement de la pâte de ciment adjuvantée de latex résulte à la fois de l'interaction des billes de latex avec les différentes phases anhydres et hydratées présentes dans le système, mais aussi de l'avancement des différentes réactions d'hydratation elles-mêmes affectées par la présence de latex. En effet, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe relatif à « I.1'hydratation de ciment », l'hydratation du ciment s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique du minéral, d'une augmentation de la fraction volumique solide, d'une modification de la composition ionique de la solution interstitielle, et d'une élévation de la température, autant de facteurs qui affectent nécessairement les propriétés de la pâte.

Par ailleurs, les propriétés du latex changent avec la température et l'humidité, ce qui représente un autre facteur compliquant l'évaluation des interactions entre les particules de latex et les surfaces des phases minérales du ciment hydraté.

Le but de ce travail sera donc de dissocier l'effet induit par l'addition de particules de latex sur le comportement de la suspension minérale, des effets liés à l'hydratation de ciment et de son interaction avec le latex, pour mieux comprendre le rôle du latex et particulièrement les caractéristiques du latex sur l'interaction du latex avec le minéral et ses conséquences en termes de comportement rhéologique.





## **Partie II**

### **Un système modèle pour l'étude expérimentale de l'interaction phases minérales-latex dans les mortiers**



## **I Les caractéristiques du modèle et les paramètres de l'étude**

Un mortier adjuvanté de latex, comme nous l'avons précisé dans la première partie, est un système granulaire qui évolue dans le temps, avec une solution interstitielle aqueuse à pH très élevé (valeur supérieur à 12,6) et riche en ions calcium. La composition ionique de cette solution interstitielle varie au cours de l'hydratation de ciment, la surface spécifique des phases minérales et la température locale augmentent et la quantité d'eau libre c'est-à-dire disponible pour l'hydratation et éviter le séchage du latex, diminue. Ces évolutions qui interviennent essentiellement dans les premières heures qui suivent le mélange du ciment avec l'eau posent un problème pour étudier les interactions des phases minérales avec le latex. En effet, cette évolution du système gouverne l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte, mais affecte également les interactions entre le latex et les phases cimentaires.

L'objectif de cette recherche étant essentiellement l'accroissement des connaissances des interactions mortier-latex en particulier l'effet des caractéristiques du latex sur ces interactions, la démarche adoptée est donc d'étudier séparément l'impact des ces différents paramètres, en travaillant avec une suspension modèle qui n'évolue pas au cours du temps.

Pour ce faire, nous avons choisi de travailler avec un système granulaire inerte dont les propriétés de surface et la taille sont voisines de celles des grains constituant la pâte de ciment. Cela permet de s'affranchir des effets liés à l'hydratation de ciment tout en restant cohérent vis-à-vis du système réel. Les minéraux inertes choisis pour cette étude sont la calcite et les C-S-H que nous détaillerons dans le paragraphe II et III.

Par ailleurs, comme il a été exposé dans la partie relative à «I.1 l'hydratation du ciment », la force ionique de la solution interstitielle du ciment augmente au cours de l'hydratation, la solution devient très alcaline et rapidement saturée par rapport à la portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Ainsi, le milieu choisi pour étudier nos systèmes est une solution saturée d'hydroxyde de calcium qui est la solution la plus simple représentative de la solution interstitielle de mortier.

De cette façon, le système utilisé pour notre étude est composé de trois phases : particules de latex (chargés ou non chargés), surfaces de minéral inerte et une solution saturée par rapport à la portlandite qui contient des ions calcium et hydroxyde.

Il existe donc trois types d'interactions entre les composants de ce système :

- interaction entre la surface du minéral inerte et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  présents en solution
- interaction entre le latex et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  présents en solution
- interaction entre la surface du minéral et le latex

La première interaction a déjà été étudiée et modélisée antérieurement et notamment au Laboratoire [15, 28-30, 81-83]. Il a été montré que les C-S-H et la calcite possèdent des propriétés interfaciales similaires quand elles sont en suspension dans une solution riche en hydroxyde de calcium. La présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution génère une augmentation du potentiel zêta de la calcite et des C-S-H du fait de l'interaction des sites des surfaces avec le calcium en solution.

Pour la deuxième interaction, la réactivité de la surface des latex avec les ions en solution sera étudiée dans la troisième partie.

Concernant les interactions latex-minéral qui est l'objet de cette thèse, le premier effet résultant de cette interaction est sans doute, l'adsorption des particules de latex sur le minéral. Cette adsorption est un phénomène important dans le comportement des suspensions minérales.

Ce travail sera donc consacré à l'étude de l'adsorption du latex sur la surface des minéraux. La technique la plus simple pour quantifier ce phénomène est de mesurer la quantité de latex adsorbée en fonction de la concentration de particules de latex restant dans la suspension d'équilibre.

Les conséquences de cette adsorption, en termes de comportement rhéologique, seront ensuite évaluées par la détermination des propriétés viscoélastiques de la pâte adjuvantée de latex qui caractérisent le réseau solide.

Pour résumer, le modèle de notre étude est un système granulaire inerte dont les propriétés de surface sont voisines de celles des grains constituant la pâte de ciment, une taille de grains proche de celle de la pâte de ciment et une solution constituée d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium en présence de différents latex.

Les interactions minéral-latex seront étudiées à travers l'établissement des isothermes d'adsorption, et leurs conséquences à travers les propriétés viscoélastiques de la pâte adjuvantée

de latex.

Les paramètres de l'étude seront les propriétés des latex à savoir : la taille, la densité de charge surfacique et le dosage de latex. Par conséquent, nous allons travailler avec trois latex différents en termes de taille et de charge surfacique et dont les caractéristiques sont largement détaillées dans la troisième partie :

- styrène acrylate de n-butyle stabilisé par l'acide méthacrylique, noté SBA
- éthylène acétate de vinyle stabilisé par l'alcool polyvinylique (PVOH) et l'acide acrylique, noté VEPA
- éthylène acétate de vinyle stabilisé par le PVOH noté VEP

## **II Le système granulaire inerte, une première approche : la calcite.**

### **II.1 Choix du minéral**

Le minéral choisi dans un premier temps est une calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) dont la granularité est voisine de celle du ciment. D'après les données déjà acquises lors des études similaires concernant d'autres types de polymères[22], la calcite est un bon candidat pour rendre compte des interactions latex-ciment. En effet, la calcite est un matériau faiblement réactif en milieu basique, qui possède, comme nous l'avons indiqué plus haut, des propriétés interface solution/surface similaires à celles des phases silicates du ciment quand elle est en suspension dans une solution riche en hydroxyde de calcium-

### **II.2 Essais préliminaires**

Comme nous l'avons précisé au dessus, le but est de caractériser l'interaction minéral-latex à travers la détermination de la quantité de latex adsorbé sur le minéral. La méthode classique utilisée généralement pour déterminer la quantité de polymère adsorbée est la méthode dite «méthode des restes ». Cette méthode consiste à mesurer la quantité de latex adsorbée par différence entre la quantité introduite initialement en solution et la quantité de latex restant en solution après adsorption.

Ce travail a été initialisé par Biyun Wang dans le cadre de son stage de master. Pour son étude, Biyun Wang a procédé selon la méthode des restes en travaillant avec une suspension de calcite mise en équilibre avec une solution saturée par rapport à la portlandite et en présence de différentes quantités de latex (mêmes latex utilisés pour notre étude).

Après adsorption, le surnageant est séparé du solide par centrifugation, et la quantité de latex présente en solution est déterminée par analyse de carbone organique total (C.O.T).

#### ❖ Principe du C.O.T :

Le principe du fonctionnement du C.O.T est le suivant : la solution est aspirée dans une chambre à combustion à 680°C contenant du dioxygène, le carbone présent dans la solution s'oxyde en  $\text{CO}_2$ . Ce  $\text{CO}_2$  gazeux est séché puis est dosé grâce à un détecteur infrarouge. La détermination de la quantité de carbone en solution permet d'accéder à la quantité de latex en solution. Pour chaque solution, quatre ou cinq analyses sont faites afin de vérifier qu'il n'y a pas d'écarts dans les mesures et donc d'être sûr de la précision de la mesure.

La Figure 13 présente un exemple des résultats obtenus par Biyun Wang concernant le latex SBA (styrène butadiène stabilisé par l'acide méthacrylique).

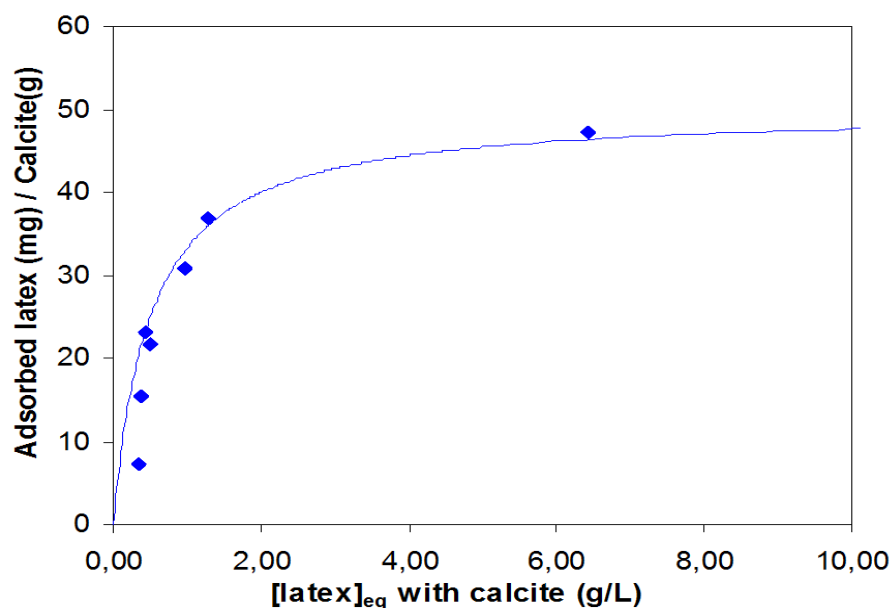


Figure 13: Isotherme d'adsorption pour une suspension de calcite adjuvantée de latex SBA.E/C= 0,5 (Biyun Wang)

On observe une isotherme classique d'adsorption, la quantité adsorbée augmente avec la concentration en équilibre dans la solution pour atteindre un plateau marquant le maximum d'adsorption. Dans ce cas, la quantité maximum de latex adsorbée est d'environ 45 mg/g de calcite. Pour un dosage de 5% en masse de latex ajouté par rapport à la masse de calcite, cette quantité représente 93% de latex introduit initialement. Dans ce cas le taux de couverture de la surface de calcite par le latex n'est que d'environ 18% en prenant en compte la surface spécifique de la calcite (1,83m<sup>2</sup>/g). Cependant en reprenant la même méthode, nous n'avons jamais eu des résultats reproductibles. Il s'avère que dans les conditions de l'expérience, le latex forme des agrégats qui sédimentent lors de la centrifugation de la suspension, ce qui entraîne une surestimation de la quantité de latex adsorbée. L'importance de cette agrégation a été estimée sur des solutions des trois latex étudiés sans calcite. Ces essais ont montré qu'effectivement la quantité de latex mesurée par C.O.T avant centrifugation est différente de celle mesurée après centrifugation. La quantité de latex mesurée en solution décroît avec le nombre de centrifugation et ce d'autant plus que le latex est non chargé (Tableau 2). Même en diminuant la vitesse de centrifugation, le latex sédimente.

Tableau 2 : Résultats des mesures de quantité de latex adsorbée par analyse COT avant et après centrifugation (Cycle de centrifugation : 9000 tr/min pendant 5min)

	Concentration latex SBA chargé (g/l)	Concentration latex VEP non chargé (g/l)	Concentration Latex VEPA chargé (g/l)
Avant centrifugation	1.5	1.6	1.9
1ère centrifugation	0.895	0.16	1.05
2ème centrifugation	0.579	0.14	0.739

L'autre problème posé par les analyses par TOC est lié à la présence de tensioactifs, comme le PVOH associé à ces latex, qui peuvent se dissocier du latex, et être mesurés par C.O.T dans la solution. Par conséquent, la quantité de latex adsorbée est sous-estimée dans ce cas.

La séparation des latex non adsorbés pose un problème expérimental pour quantifier correctement la quantité de latex adsorbée que nous n'avons pas réussi à résoudre. Il a donc été



nécessaire de mettre en œuvre d'autres méthodes plus adaptées pour réaliser les mesures d'adsorption de latex sur la surface du minéral. Deux techniques ont été testées. La première est une technique gravimétrique. L'idée est de peser directement la quantité de latex adsorbée par microbalance à quartz. L'avantage réside dans la mesure in situ qui permet également d'avoir une information sur la vitesse d'adsorption. La seconde est une technique qui consiste à observer directement l'adsorption du latex sur le minéral par microscopie, il s'agira là de compter les particules sur la surface exposée pour déterminer la quantité adsorbée. Cette méthode présente l'avantage d'avoir également accès à la topologie de l'adsorption.

### II.2.1 Essai d'adsorption de latex sur la calcite par Microbalance à quartz (en collaboration avec Hubert Perrot au laboratoire LISE)

La microbalance à quartz (Figure 14) est constituée d'un cristal de quartz, matériau piézoélectrique, recouvert sur ses deux faces d'électrodes en or (Figure 15). Le cristal de quartz mis dans un champ électrique approprié, via ses électrodes, vibre et entre en résonance pour une certaine fréquence qui dépend de la masse du cristal. Ainsi tout changement de masse sur ces électrodes a pour conséquence une variation de sa fréquence de résonance. Une augmentation de masse en surface de l'électrode provoque proportionnellement une diminution de sa fréquence de résonance. Cette méthode présente l'avantage d'être très précise car il est possible de détecter des masses très faibles même de l'ordre du nanogramme, et permet également de suivre l'adsorption au cours du temps.

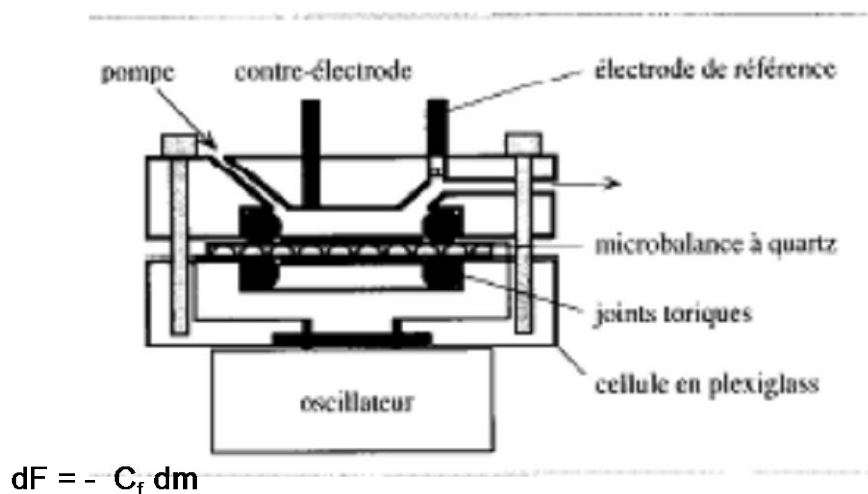


Figure 14: Schéma de la Microbalance à Quartz. (K.Bizet et al. 1995)

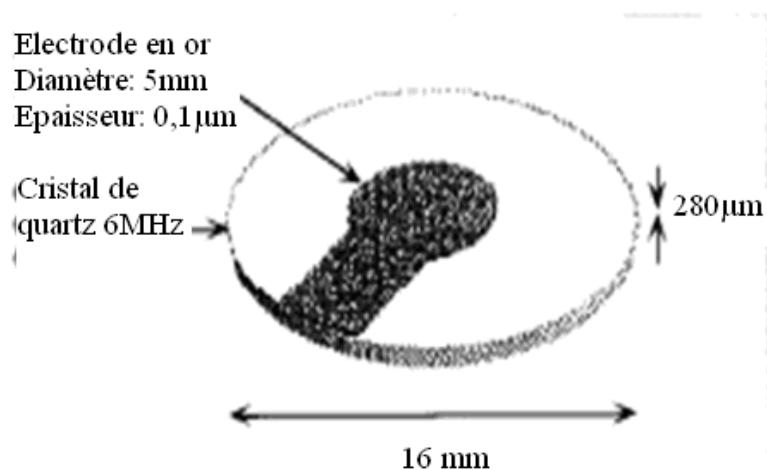


Figure 15: Cristal de quartz couvert des deux faces par des électrodes en or

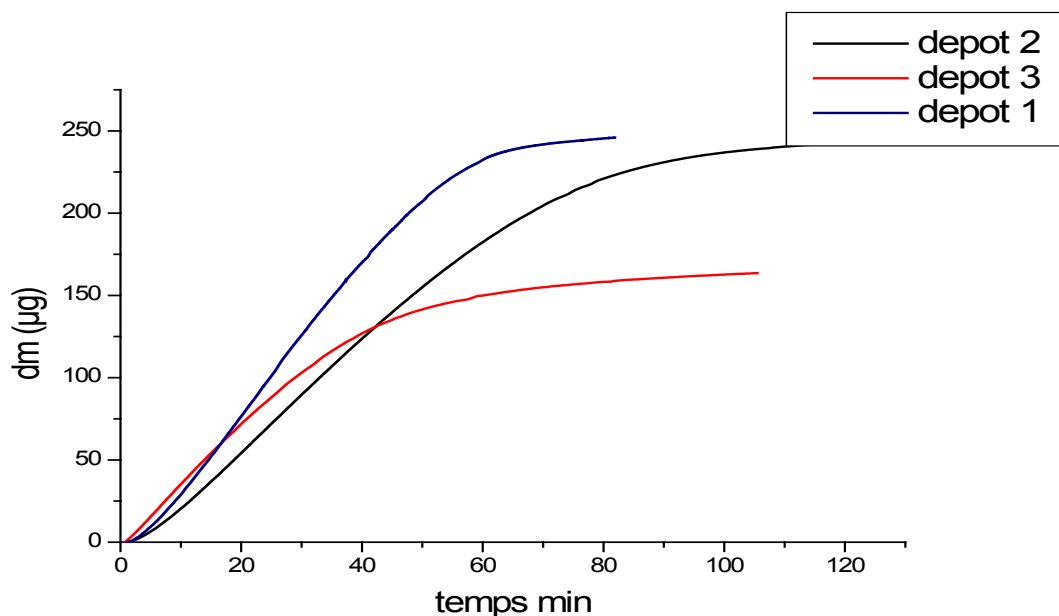


Figure 16: Dépôts de calcite sur l'électrode d'or : variation de la masse en fonction du temps de dépôt. Potentiel appliqué -1V . Debit de circulation de la solution 300mL/min<sup>-1</sup>.

La microbalance à quartz nécessite dans un premier temps de préparer le substrat inerte, ici la calcite qui servira de support d'adsorption au latex. Le dépôt de calcite est réalisé par voie électrochimique sur les électrodes d'or du quartz. La fiabilité des résultats de mesure d'adsorption de latex nécessite d'abord la reproductibilité du dépôt de calcite. En effet, afin de pouvoir comparer les résultats entre des suspensions en présence de différents latex à différents dosages nous avons besoin au départ d'un dépôt de calcite homogène et reproductible pour les

différentes mesures. Afin d'étudier la faisabilité de la mesure d'adsorption du latex par microbalance à quartz, des essais préliminaires ont été réalisés. Ces essais consistent à réaliser

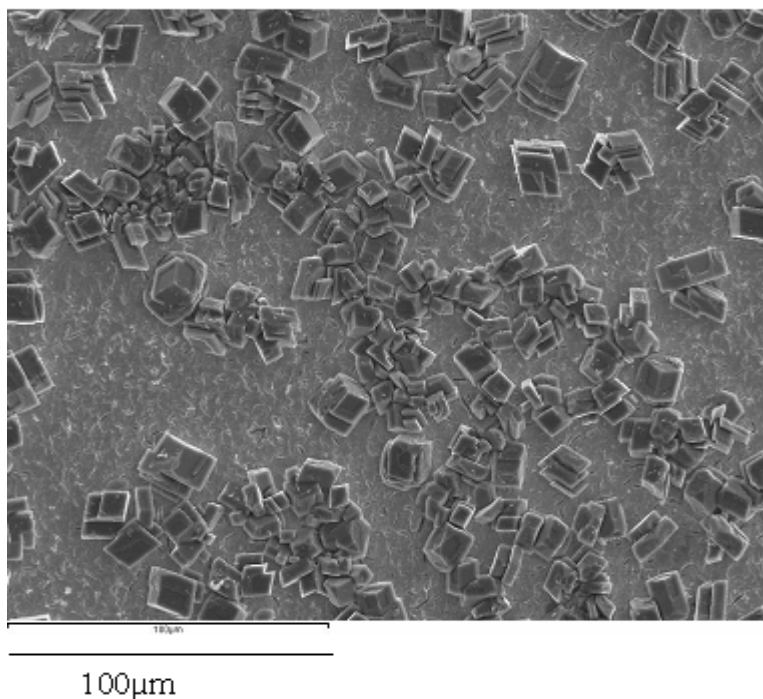


Figure 17 : Image MEB du dépôt de calcite sur l'électrode d'or obtenu par voie électrochimique pour le dépôt 1.

trois dépôts de calcite. Le dépôt de calcite sur l'électrode d'or se fait dans une cellule à jet immergé (la solution arrive perpendiculairement à la surface) en faisant circuler une solution d'eau dure ( $H=50^{\circ}F$ ) préparée préalablement, le débit de la circulation de cette solution est 300ml/min, et en appliquant un potentiel de -1V entre les électrodes. La Figure 16 représente les variations de masse enregistrées au cours des trois dépôts de calcite sur l'électrode d'or.

Les premiers essais montrent que le dépôt de calcite n'est pas reproductible. En effet, la vitesse de déposition ainsi que la quantité de calcite déposée ne sont pas les mêmes pour les trois dépôts réalisés dans les mêmes conditions opératoires. De plus les images de ces dépôts de calcite observées en microscope électronique à balayage (Figure 17) ont montré que ces derniers ne sont pas homogènes. Ainsi nous n'obtenons pas la même surface vis-à-vis de la solution ce qui ne permet pas de comparer nos différentes mesures en présence de différents latex.

Par ailleurs, il est possible que l'hydroxyde de calcium présent dans la solution interstitielle réagisse également avec la silice du quartz pour former des hydrates de silicate de calcium (C-

S-H). Ceci pourrait entraîner une réaction « parasite » du fait de l'adsorption du latex sur ces C-S-H formés en plus de la calcite déposée.

Afin d'éviter cette réaction parasite et d'obtenir des dépôts plus réguliers du support d'adsorption nous avons réalisé l'adsorption du latex directement sur un substrat de C-S-H au lieu de la calcite.

### III Une autre méthode, un autre système : le C-S-H

L'intérêt d'utiliser le C-S-H comme minéral inerte est qu'il représente mieux le système réel puisqu'il est, comme a été déjà exposé dans le premier chapitre, le principal hydrate précipité lors de l'hydratation de ciment.

Les mesures d'adsorption par microbalance à quartz, nécessitent également de préparer d'abord la surface de C-S-H sur la surface de quartz. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec des quartzs à une seule électrode d'or (Figure 18). La face non couverte d'électrode servira de support pour le substrat (C-S-H). La formation des C-S-H sur le quartz est réalisée en trempant celui-ci dans une solution saturée par rapport à la portlandite. En effet, l'hydroxyde de calcium présent dans la solution réagit avec la silice du quartz pour former des C-S-H suivant la réaction(3).



Par ailleurs, les mesures d'adsorption par la méthode de microbalance à quartz, dépendront dans ce cas de la conductivité de l'électrolyte utilisé, cette conductivité doit être très élevée pour pouvoir exciter le quartz (Figure 18). Cependant, il s'avère que la solution saturée par rapport à la portlandite n'est pas suffisamment conductrice pour exciter le quartz ce qui nous a donc amené à changer de méthode et réaliser les mesures d'adsorption de latex plutôt par analyses microscopiques.

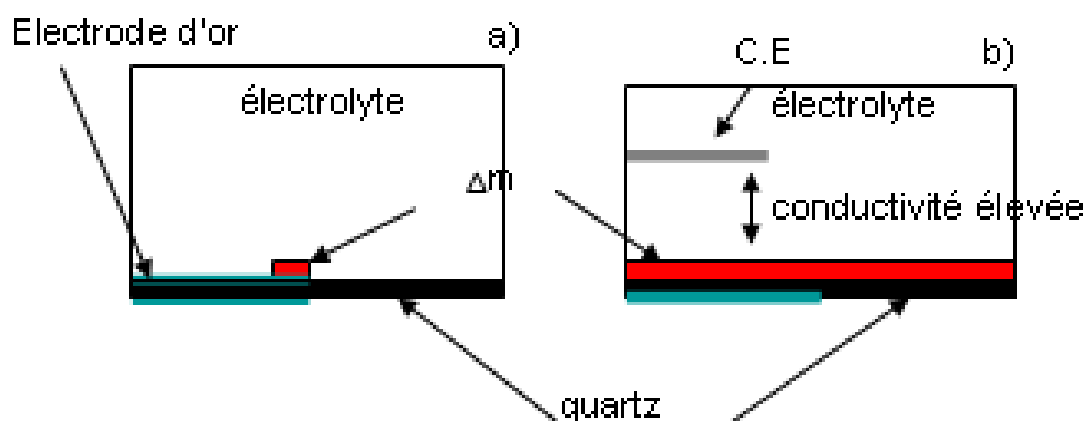


Figure 18: Configuration de la cellule pour la microbalance à quartz : a) à deux électrodes d'or. b) à une seule électrode.

#### IV Conclusion

Les essais préliminaires réalisés par la méthode des restes et la microbalance à quartz ont montré que ces méthodes ne sont pas adaptées pour mesurer la quantité de latex adsorbée sur des surfaces inertes dans les conditions de notre étude. L'étude d'interaction latex-minéral sera donc réalisée par observation directe de l'adsorption du latex par microscopie. Cette étude fera l'objet de la troisième partie.

## **Partie III**

# **Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H résultats expérimentaux et simulations**



### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

Comme cela a été précisé précédemment (partieII), le système modèle utilisé pour étudier l'interaction latex-minéral est un système aussi inerte que possible composé de silicate de calcium hydraté en équilibre avec une solution saturée d'hydroxyde de calcium et en présence de différents latex à différents dosages. L'adsorption du latex sur les C-S-H sera étudiée à partir des analyses microscopiques, soit par microscope optique pour les latex de grande taille, soit par microscope à force atomique pour les petits latex.

Le principe de la méthode est d'observer et quantifier, par analyse d'images et comptage, les particules de latex adsorbées sur la surface des C-S-H. Cette méthode nécessite de travailler avec des surfaces planes pour observer facilement les échantillons en optique et avec une faible rugosité pour ne pas modifier les interactions (IV.1 partieI).

Cette méthode permet non seulement de quantifier l'adsorption du latex mais donne également une information sur la topographie du latex adsorbé (via l'analyse d'images, obtenues par microscopie, de latex adsorbé sur la surface des C-S-H) contrairement aux méthodes précédentes.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons alors les techniques expérimentales mises en œuvre pour la préparation des surfaces de C-S-H et pour les mesures d'adsorption. Seront également présentés dans ce chapitre les différents latex étudiés et leurs caractéristiques.

Ces précisions étant faites, nous donnerons les résultats de l'étude de l'adsorption de latex sur la surface des C-S-H et tenterons de les interpréter à partir de la simulation numérique de l'adsorption dans le modèle primitif.

#### **I La préparation des surfaces de C-S-H**

Pour notre étude, des lames de verre de silice ont été utilisées comme support pour réaliser des dépôts de C-S-H. Le verre de silice présente en effet l'avantage d'être un support plan ce qui est primordial pour pouvoir observer facilement les échantillons en microscopie, mais aussi l'avantage d'être réactif en présence de solution d'hydroxyde de calcium afin de former une surface de C-S-H suivant la réaction (3).





## **I.1 Les substrats**

Pour les observations en microscopie à force atomique (AFM), les lames utilisées sont des disques de verre de silice (couvercle objet pour la microscopie optique- fournisseur : VWR) d'un diamètre de 1cm<sup>2</sup>. Leur surface est de 0.78cm<sup>2</sup>. Pour les observations en microscope optique, les lames sont rectangulaires, de longueur 60 mm et largeur 24 mm. Ce sont des portes objets pour la microscopie optique. Leur surface est de 14.4cm<sup>2</sup>. Ces lames ont été préalablement nettoyées en utilisant un mélange de solution d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (35%) avec un rapport en volume de 7:1. Elles sont immergées dans cette solution pendant une heure, puis rincées à l'eau distillée et bipermutée (système milliQ) et séchées avec du papier optique.

### **I.1.1 Le dépôt de C-S-H**

Les lames sont immergées dans une solution saturée par rapport à la portlandite ( $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 22\text{mmol/L}$ ). Les volumes de solutions sont respectivement 14ml et 52ml pour les lames de surface 0,78cm<sup>2</sup> et 14,4cm<sup>2</sup>. Dans ces conditions la silice se dissout et les C-S-H moins solubles précipitent. Afin d'éviter la carbonatation qui consomme d'une part les ions calcium et contribue à rendre difficile l'approche de la pointe de la surface en AFM et à obtenir une bonne mise au point en microscope optique, toutes les expériences sont effectuées dans une boîte à gant. Ces lames couvertes de C-S-H ont été ensuite rincées pendant 3 secondes à l'eau distillée bipermutée pour enlever l'excès de solution d'hydroxyde de calcium afin d'éviter la carbonatation des échantillons et conservées en boîte à gants sous azote avant d'être utilisées.

La première étape a consisté à déterminer le temps nécessaire pour former un dépôt homogène et reproductible de C-S-H sur ces lames de verres. Pour ce faire des lames de verre ont été trempées dans une solution saturée par rapport à la portlandite pendant les trois durées suivantes : deux, six et quinze jours. Ces lames ont été ensuite rincées à l'eau permutée et observées par microscopie à force atomique (le microscope optique ne permet pas d'observer les C-S-H en raison de la taille de leurs particules (60\*30nm) (I.2 partie I). La Figure 19 montre les images AFM obtenues.

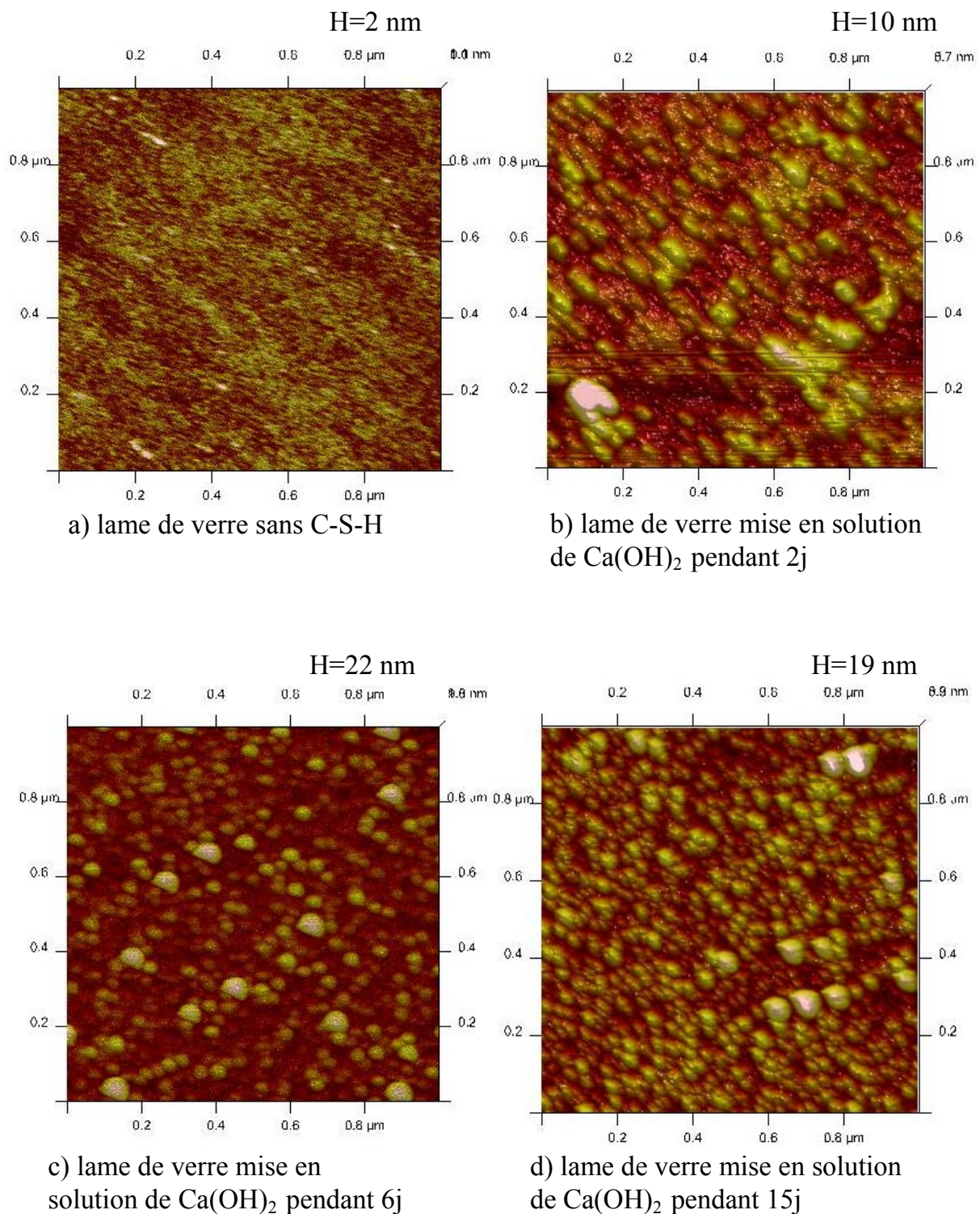


Figure 19 : Observation des lames de verre avec et sans C-S-H en microscope à force atomique. H représente l'amplitude de l'échelle de fausses couleurs en z, c'est-à-dire qu'elle est représentative de la rugosité de la surface.

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

Ces images montrent que la croissance de C-S-H se fait par agrégation de petites particules orientées mesurant environ 5nm d'épaisseur. La face la plus développée qui est parallèle à la surface de l'échantillon, a pour dimensions 60x30nm en moyenne. Les zones sombres sur ces images sont relatives à la porosité résiduelle.

Nous observons qu'au delà de six jours dans une solution de  $\text{Ca(OH)}_2$ , la surface n'évolue plus significativement et le dépôt de C-S-H, conformément aux résultats précédemment obtenus au laboratoire (Samuel Lesko [51]), est plus homogène. La couverture de la surface de la lame par les C-S-H est dans ce cas plus totale ce qui limitera une évolution de la surface pendant la mise à l'équilibre avec une suspension de latex (solution d'hydroxyde de calcium + latex).

De plus, les surfaces de tous les échantillons observés par AFM à une échéance de six jours, présentent une rugosité entre 17 et 22nm. Cette rugosité induite par la présence des nanoparticules est nettement inférieure à la taille des plus petites billes de latex ( $d=210\text{nm}$ ) et pourra donc être négligée.

Par conséquent, l'adsorption des différents latex a été réalisée, pour tous les essais de cette étude, sur des lames qui sont restées six jours dans une solution saturée par rapport à la portlandite pour former des C-S-H.

## II Les latex étudiés

Comme nous l'avons précisé dans la deuxième partie, nous disposons de deux familles de latex largement utilisées dans l'industrie des mortiers : latex acrylique et les latex polyvinylalcooliques. L'utilisation de ces latex dans les applications du mortier est due simplement au bon niveau de leurs propriétés, obtenues pour un coût relativement bas.

### II.1 Caractéristiques des latex

#### II.1.1 Latex éthylène acétate de vinyle (VEP)

Il s'agit d'un copolymère constitué de 84,7% d'acétate de vinyle et 8,47% d'éthylène stabilisé par 6,83% de PVOH. Le diamètre des billes de latex VEP est de  $1\mu\text{m}$ , il est fourni avec

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

une fraction massique solide de 57,2% par Wacker Polymer (Allemagne). La densité est de 1,1g/ml.

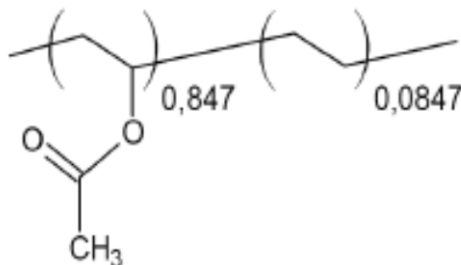


Figure 20: Structure de latex éthylène acétate de vinyle.

#### II.1.2 Latex éthylène acétate de vinyle chargé avec l'acide acrylique (VEPA)

La composition et la taille de ce latex sont les mêmes que le latex VEP mais chargé avec 0,84% d'acide acrylique. Sa fraction massique solide est de 55,6%, fourni également par Wacker Polymer. La densité est de 1,1g/ml.

Le Tableau 3 représente les caractéristiques des deux latex VEP et VEPA.

Tableau 3: Paramètres physiques des latex VEP et VEPA

	VEP	VEPA
pH	3,6	3,6
Température Minimum de Filmification (TMF)	0	2
Tg	10	12,5
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	4,7	4,48

Par ailleurs, les mesures granulométriques par diffusion de lumière de ces deux latex dans une solution de chaux saturée, ont montré que ces deux latex sont instables en présence d'ions calcium. En effet, le diamètre des latex mesuré dans une solution de chaux saturée (Figure 22)

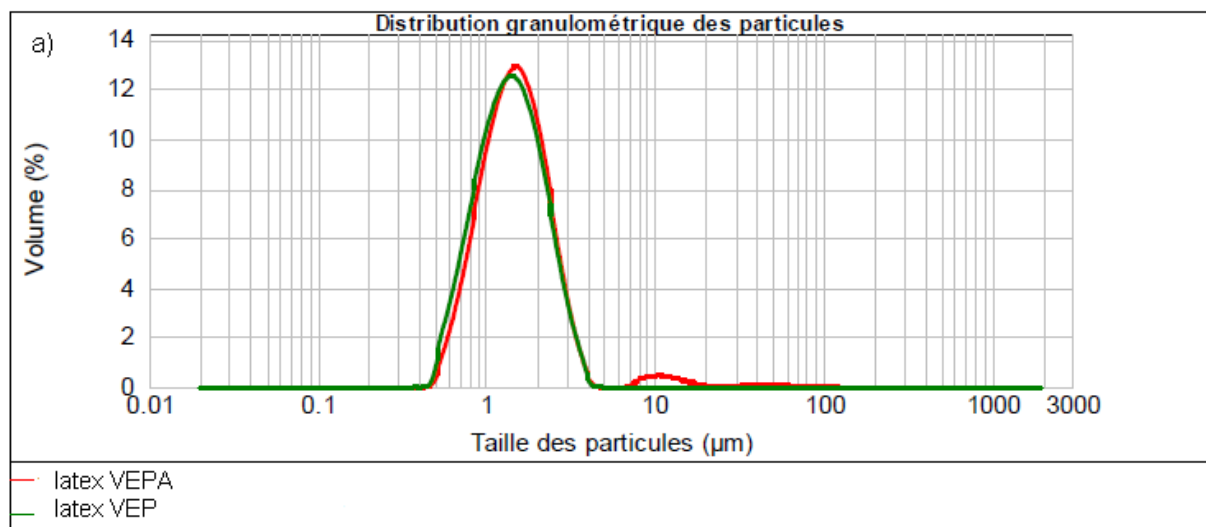


Figure 21: Distribution granulométrique des particules de latex VEP et VEPA réalisée dans l'eau.

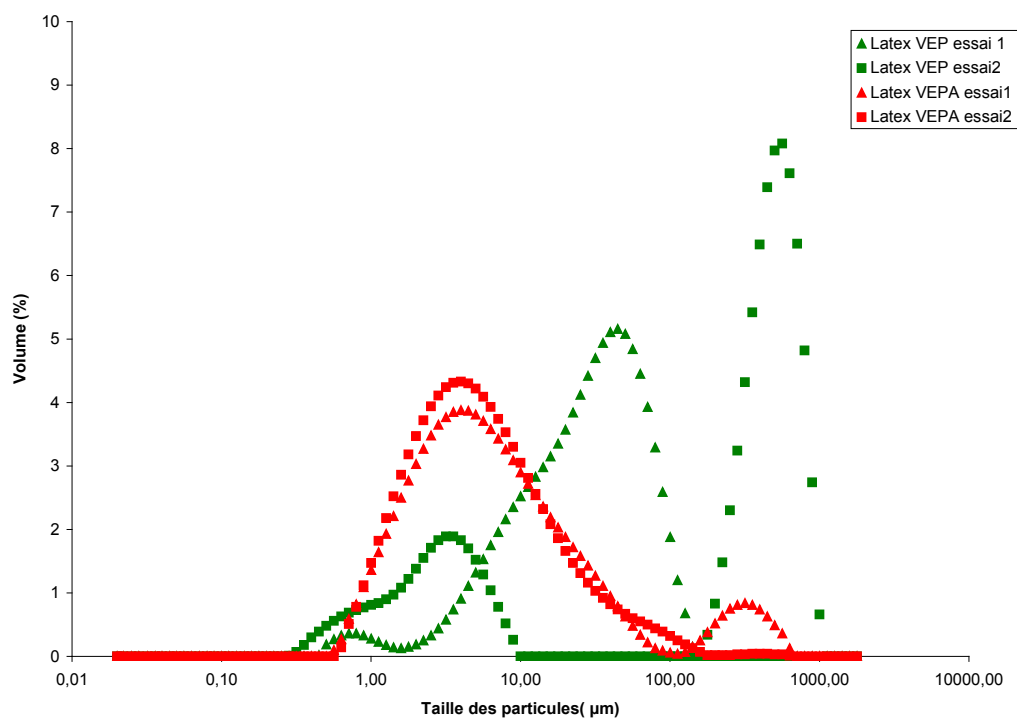


Figure 22: Comparaison de la distribution granulaire des deux latex VEP et VEPA réalisée dans une solution de chaux saturée.

est nettement supérieur au diamètre réel mesuré dans l'eau (Figure 21), avec une disparité des résultats expérimentaux, ce qui pourrait traduire une agglomération des billes de latex résultant d'une instabilité colloïdale des deux latex due aux interactions en présence de calcium. Celles-ci

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

sont étudiées au paragraphe «II.2 partieIII ». Ce comportement explique pourquoi il était difficile de séparer le latex non adsorbé de la calcite après centrifugation dans l'étude préliminaire (II.2 partie II).

#### II.1.3 Latex styrène acrylate de n-butyle (SBA)

Le latex SBA est fourni par BASF(Allemagne). Le cœur de ce latex est un copolymère constitué de 44% de styrène, 53% d'acrylate de n-butyle, et il est stabilisé de manière électrostatique par l'acide méthacrylique 3% neutralisé par NaOH (proportion massique). Le latex est en suspension dans l'eau avec une fraction massique solide de 49%. La taille moyenne d'une bille de latex est 210nm et la densité est d'environ 1g/ml. Le Tableau 4 présente les caractéristiques physiques de ce latex.

Les résultats des mesures granulométriques ne nous permettent pas de conclure quant à la stabilité de ce latex dans une solution de chaux en raison de la non reproductibilité des résultats. Néanmoins, nous avons montré dans la deuxième partie que ce latex sédimente lors de la centrifugation quand il est mis en équilibre avec une solution de chaux saturée témoignant ainsi de son instabilité colloïdale dans les conditions de notre étude.

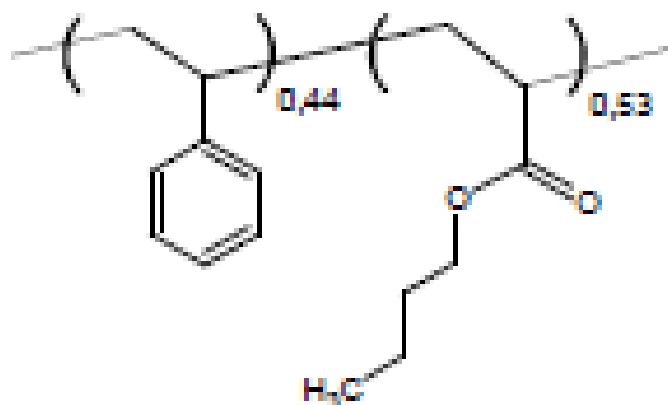


Figure 23: Formule du latex styrène acrylate de n-butyle stabilisé par de l'acide méthacrylique

Tableau 4: Caractéristiques du latex SBA fournis par BASF

	Wet Values					Particle diameter				Elektrophoretic Mobility	
Composition in Mass %	Solid content / %	pH	MFT / °C	Viscosity (250 1/s) / mPas	LD	Auto- sizer / nm	CHDF / nm	Dw50 / nm	Dn50 / nm	$\mu_e$ / ( $\mu\text{m/s}$ )/Vcm pH 9	$\mu_e$ / ( $\mu\text{m/s}$ )/Vcm pH 3
44 S, 53 nBA, 3 MAS	49	7,5	12	19	36	241	224	211	210	-4,5	-3,8

Nous avons donc disposé de latex SBA chargé dont la taille des particules est de 210nm de diamètre, et des latex de plus grande taille, VEP et VEPA, avec un diamètre de particules de 1 $\mu\text{m}$ . Les Latex VEP et VEPA sont composés des mêmes molécules qui constituent le cœur du latex mais qui diffèrent en termes de densité de charge surfacique : le VEPA est chargé et le VEP est non chargé. Cela permettra ainsi d'étudier l'effet de taille et la densité de charge de particules de latex sur les interactions latex-minéral.

## II.2 Charge et propriétés de surface des latex dans la solution d'hydroxyde de calcium simulant la solution interstitielle des mortiers.

### II.2.1 Détermination de la charge des latex

Pour déterminer la charge des latex, qui est un paramètre important gouvernant les interactions interparticulaires, ceux-ci ont été titrés par la soude. Pour être sûr d'atteindre l'équilibre, le titrage a été fait en point par point. Pour ce faire, nous avons préparé différentes suspensions de latex à 5% dans des solutions d'hydroxyde de sodium de concentrations de 1 à 100 mmol/L. La concentration de latex est de 5% en masse par rapport au volume de la solution (150ml).

Après deux jours sous agitation, les suspensions sont ensuite filtrées et la concentration en sodium des solutions d'équilibre est mesurée par ICP-AOS (Annexe 2). La différence de la quantité mesurée avec la concentration initiale permet de déterminer le nombre de contre ions sodium qui compensent la charge du latex. La densité de charge peut alors être estimée en prenant en compte la surface du latex. Celle-ci a été estimée en supposant des sphères lisses de

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

diamètre respectivement 210 nm et 1 $\mu$ m pour les latex SBA et VEPA/VEP, soit, 26m<sup>2</sup>/g latex SBA et 3,6m<sup>2</sup>/g de latex VEPA/VEP.

- Concentration d'ions adsorbés en mol/g de latex =

Concentration initial d'ions - Concentration en ion de la solution d'équilibre mesurée par ICP-AOS

- Concentration d'ions adsorbée (mol/m<sup>2</sup>) =

$$\frac{\text{concentration d'ions adsorbés en mol / g de latex}}{\text{surface spécifique du latex}}$$

- Nombre de contre ions adsorbés sur le latex =

Concentration d'ions adsorbés en mol/m<sup>2</sup> \* Le nombre d'Avogadro

La Figure 24 représente les résultats obtenus sous la forme de la quantité de Na<sup>+</sup> retenus par le latex en fonction de la concentration en Na<sup>+</sup> restant en solution. Il s'agit d'une isotherme d'adsorption du sodium sur la surface des latex à pH croissant, dans la mesure où la concentration en hydroxyde augmente avec la concentration en sodium.

La première observation à noter est qu'il n'y a pas de fixation de sodium par le latex VEP, et donc qu'il n'a effectivement pas de groupe ionisable. Pour les deux autres latex, pour une concentration de 100 mmol de soude par litre soit un pH égal à 13 auquel toutes les fonctions carboxyliques doivent être ionisées, on peut noter un plateau d'adsorption qui atteint une valeur d'environ 0,3mmol/g de latex pour le latex SBA et 0,15mmol/g de latex pour le cas du latex VEPA. En ramenant ces valeurs à l'étendue de la surface du latex, nous obtenons la courbe présentée dans la Figure 25.



### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

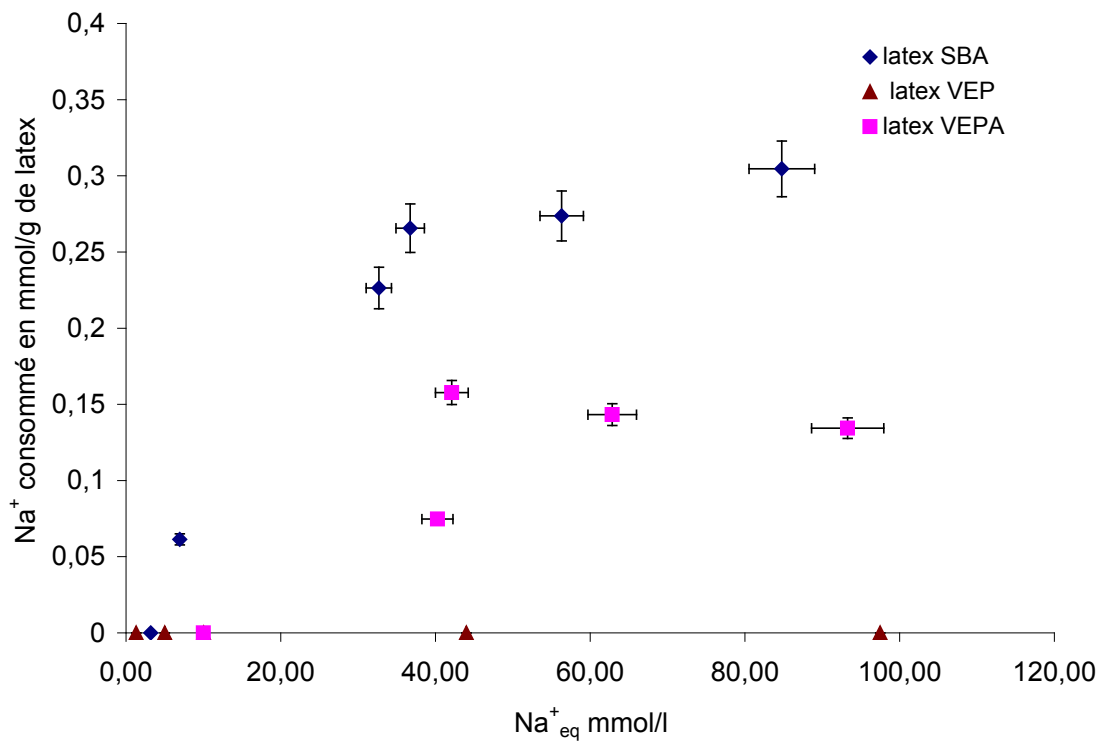


Figure 24: Isotherme d'adsorption des ions sodium sur la surface des latex SBA, VEPA et VEP.  $T = 23^\circ\text{C}$ .

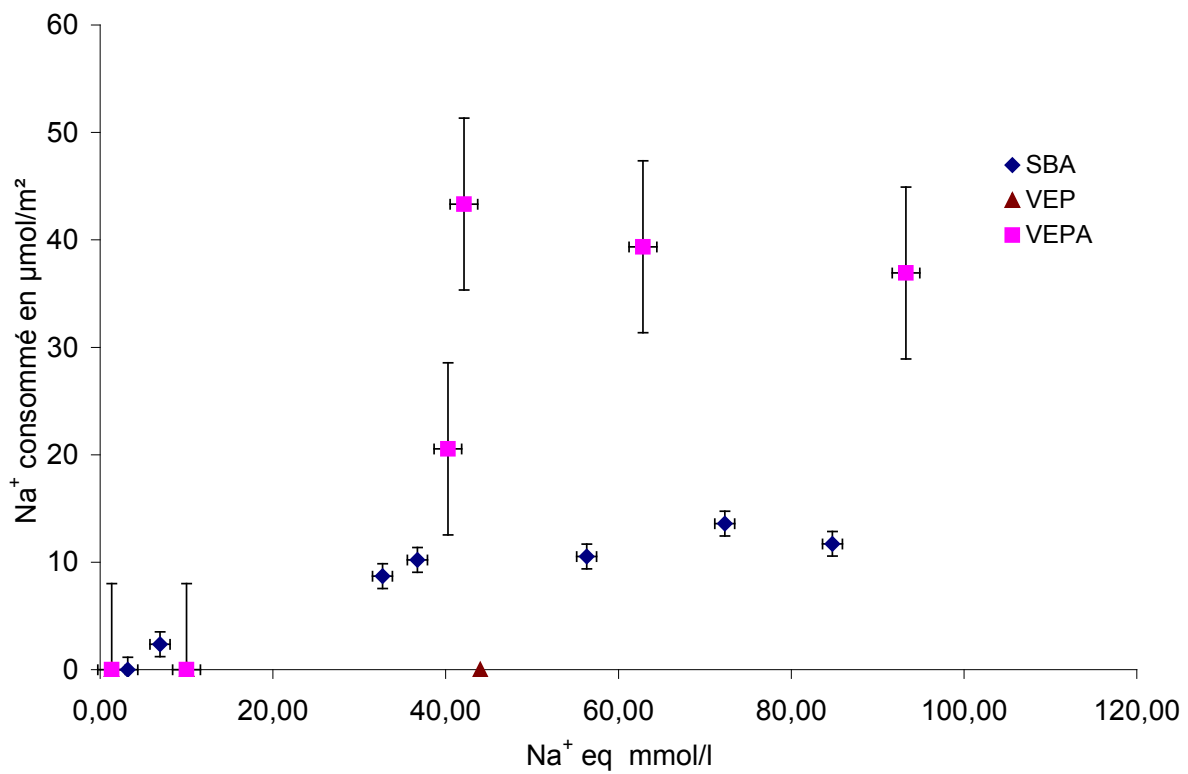


Figure 25: Isotherme d'adsorption des ions sodium sur la surface des latex SBA et VEPA exprimée en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .  $T = 23^\circ\text{C}$ .

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

En exprimant la quantité de sodium adsorbée sur les latex en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Figure 25), nous observons que la densité de charge du latex VEPA est plus élevée que celle du latex SBA contrairement à ce qu'on aurait pu hâtivement déduire de la figure précédente (Figure 24). Cela est dû à la différence existant entre les deux latex en terme de surface spécifique (SBA :  $26\text{m}^2/\text{g}$  de latex, VEPA/VEP :  $3,6\text{m}^2/\text{g}$  de latex (calculées en considérant que la surface des particules est lisse). Le plateau d'adsorption correspond approximativement à  $40\mu\text{mol}$  d'ions  $\text{Na}^+$  adsorbés par  $\text{m}^2$  de latex VEPA et  $13\mu\text{mol}$  par  $\text{m}^2$  de latex SBA soit respectivement une densité de charge de 22 et 7 site/ $\text{nm}^2$  en moyenne ce qui est très important, et qui permet de supposer que la surface n'est pas lisse.

Les mêmes expériences ont été effectuées avec de l'hydroxyde de calcium à la place de l'hydroxyde de sodium. La Figure 26 illustre l'isotherme d'adsorption des ions calcium sur la surface des latex chargés (SBA et VEPA) à pH variable, c'est-à-dire que le latex est titré avec des solutions d'hydroxyde de calcium de concentration croissante (de 5 à  $22\text{mmol/l}$ ). Ces résultats sont comparés à ceux réalisés à pH constant (Figure 27). Ce pH est alors fixé par addition d'hydroxyde de sodium à l'hydroxyde de calcium en quantité telle que le pH reste constant à une valeur de 12,3.

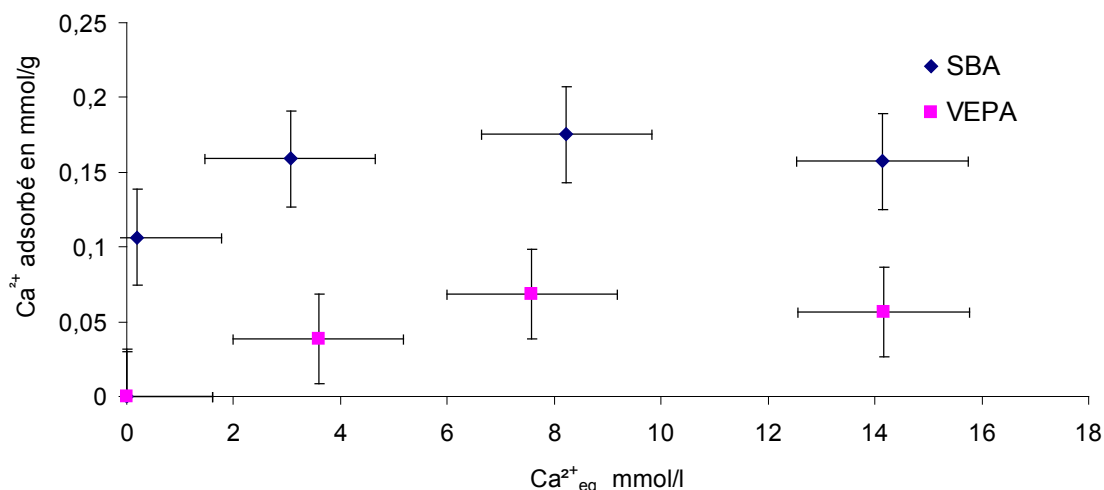


Figure 26: Isotherme d'adsorption du calcium sur la surface des latex chargés (SBA et VEPA) à pH variable

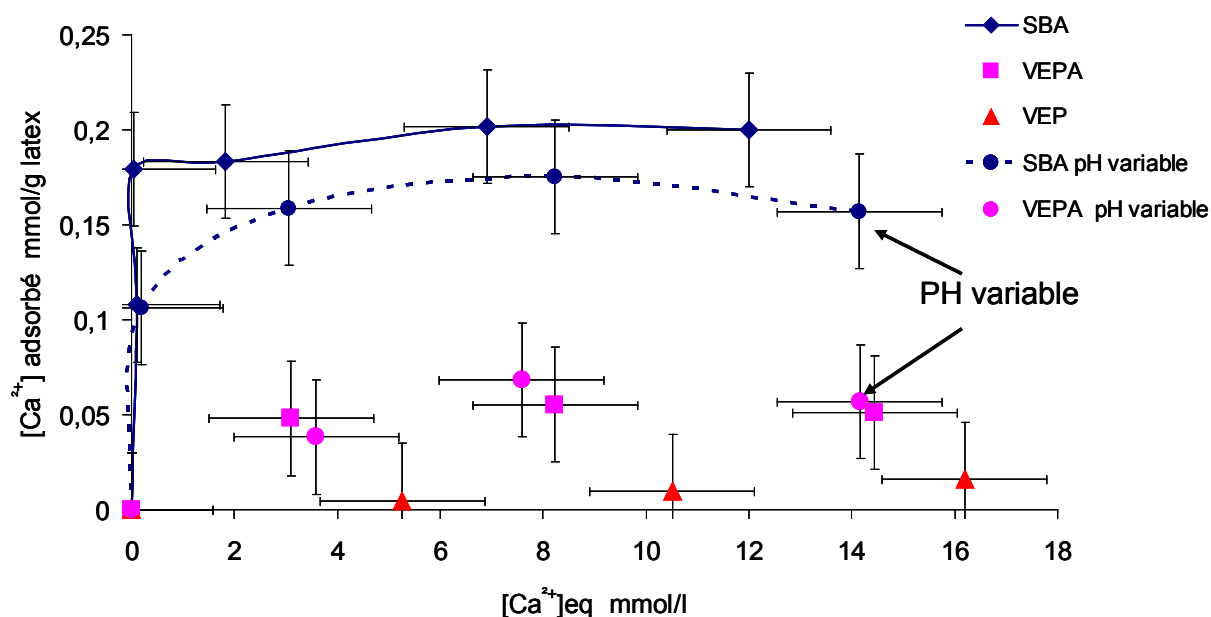


Figure 27: Isotherme d'adsorption du calcium sur les trois latex (SBA, VEPA et VEP) à pH constant = 12.3 - comparaison avec le cas à pH variable.

Les Figure 26 et Figure 27 montrent, encore une fois que, pour une même masse de latex, le petit latex chargé (SBA) adsorbe plus de calcium que le gros latex (VEPA). Le latex VEP (non chargé) adsorbe peu ou presque pas le calcium.

On peut noter que le latex SBA a plus d'affinité avec le calcium à pH élevé (Figure 27), mais atteint la même valeur au plateau d'adsorption : environ 0,2mmol/g de latex pour le latex SBA et 0,05mmol/g de latex pour le cas du latex VEPA. Le résultat est également inversé lorsque la quantité de calcium adsorbée est exprimée en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Figure 28) en raison de la surface spécifique des latex. Le latex VEPA adsorbe environ 15 $\mu\text{mol}$  de calcium par  $\text{m}^2$  comparé avec le latex SBA qui adsorbe 8 $\mu\text{mol}$  de calcium par  $\text{m}^2$  ce qui correspond respectivement à 9 et 4.5 ions de calcium adsorbés par  $\text{nm}^2$  de latex. Les latex possèdent donc une densité de charge très élevée, contrairement au latex non chargé VEP qui n'adsorbe pas d'ions.

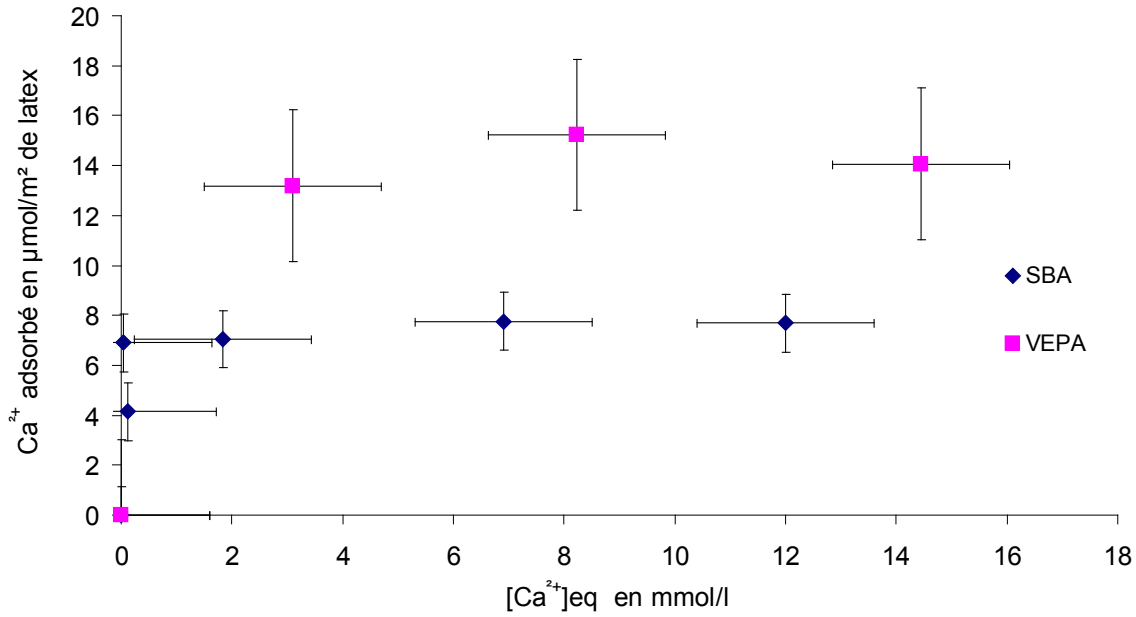


Figure 28: Isotherme d'adsorption du calcium sur la surface des latex chargés VEPA et SBA à pH constant = 12.3 exprimé en  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

La Figure 29 permet de comparer les isothermes d'adsorption des deux cations ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) en milieu basique sur la surface des latex ou en d'autres termes le titrage des groupes carboxyliques de surface en présence des deux cations. Cette comparaison montre premièrement que le plateau d'adsorption est atteint plus rapidement en présence d'ions calcium qu'en présence d'ions sodium. Ces résultats sont en accord avec des études expérimentales et de simulations antérieures menées dans le cas de surfaces à forte densité de sites titrables [30, 59]. En effet, lorsque les charges des groupes carboxyliques ionisés à la surface des latex sont écrantés par des cations divalents, les répulsions électrostatiques sont réduites, le titrage des groupes carboxyliques non encore ionisés est plus facile dans ce cas et se fait à plus bas pH.

Deuxièmement, on observe que, dans le cas du latex SBA, la quantité de contre-ions calcium est équivalente à celle des ions sodium. Cependant, pour les cas du latex VEPA, la quantité de contre-ions sodium est supérieure à celle des ions calcium. Cela voudrait dire que contrairement au calcul la densité de charges serait moins élevée pour le latex VEPA. Le calcul considère une surface lisse, ce n'est probablement pas le cas en particulier pour le gros latex.

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

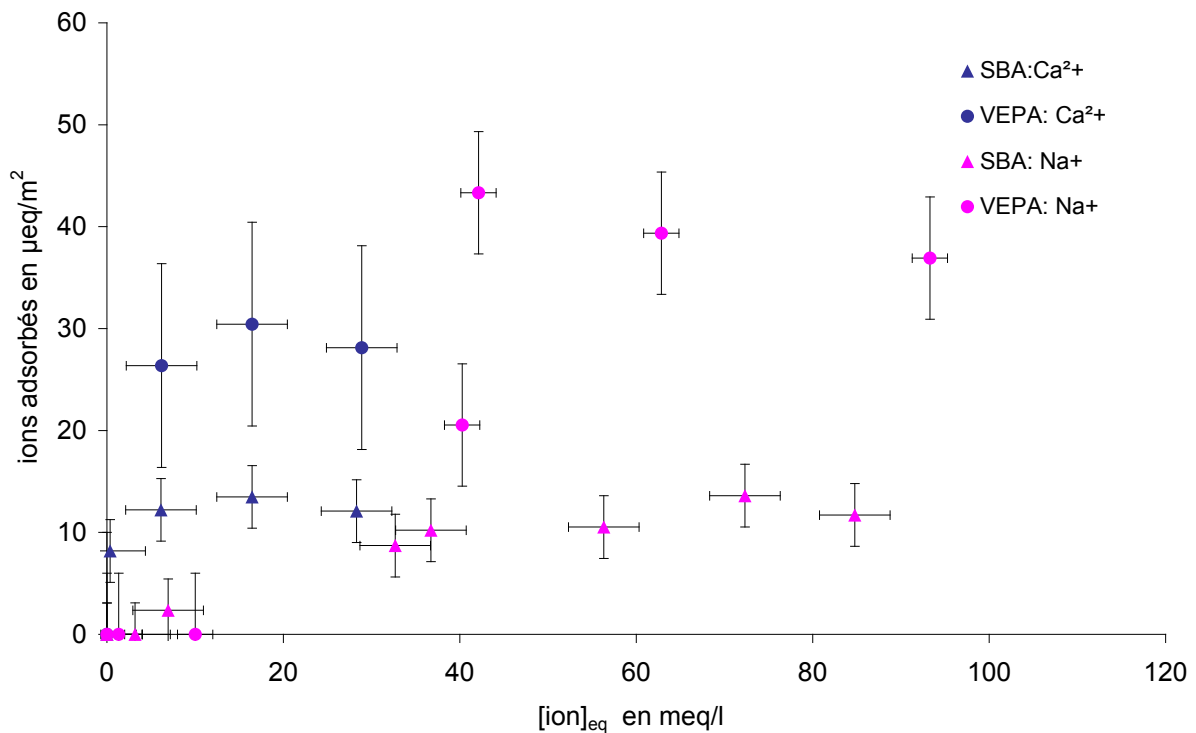


Figure 29: Comparaison de l'adsorption du Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> sur la surface des latex SBA et VEPA. Les résultats sont présentés en équivalents : Na<sup>+</sup> = ½ Ca<sup>2+</sup> = 1eq

Pour conclure, l'interaction entre les surfaces des latex chargés et les ions calcium est très similaire à celle des surfaces de C-S-H. En effet, les deux surfaces sont chargées négativement et compensées ou surcompensées par des ions calcium (I.3 partie I).

Dans ce cas nous sommes amenés à étudier les interactions entre des surfaces chargées similaires, dans une solution contenant des cations divalents. La surface des latex apparaît plus chargée que celle des C-S-H (4,8 sites/nm<sup>2</sup>), notamment dans le cas du latex VEPA (SBA : environ 8 sites/nm<sup>2</sup>, VEPA : environ 20 sites/nm<sup>2</sup> en moyenne si on considère que la surface des latex est lisse).

#### II.2.2 Conséquences des interactions latex-calcium sur les conditions de l'étude

Comme nous l'avons expliqué dans la deuxième partie, la solution utilisée pour notre étude est une solution saturée d'hydroxyde de calcium dont la concentration en calcium est égale à

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

22mmol/L. Afin de réaliser les essais des différentes suspensions étudiées dans les mêmes conditions et donc d'obtenir des résultats comparables, il est nécessaire de maintenir cette solution saturée par rapport à la portlandite au cours des expériences. Or, le latex et le C-S-H sont susceptibles de consommer des ions calcium et d'hydroxyde. A titre d'exemple, pour un dosage de 1g/l de latex, la solution étudiée pour les mesures d'adsorption contient 2200 $\mu$ mol d'ion calcium (pour un volume de 100ml), dont 20 $\mu$ mol sont adsorbé par le latex SBA et 5 $\mu$ mol dans le cas du latex VEPA, ce qui diminue la concentration de calcium en solution de façon négligeable dans ce cas où la fraction volumique solide est très faible. Les conséquences de l'adsorption d'ions calcium sur la surface des latex sont plus marquées dans le cas de l'étude des propriétés mécaniques des suspensions étudiées qui fera l'objet de la quatrième partie. En effet, ces expériences sont réalisées avec un volume de 1,6ml (partie IV) ce qui correspond à 33 $\mu$ mol de calcium présent dans la solution. Or, pour un dosage de 10% de latex par rapport à la masse de solide (4g), la quantité de calcium adsorbée respectivement par le latex SBA et VEPA est 80 et 24 $\mu$ mol. Les latex consomment donc tous les ions calcium présents dans la solution.

Par conséquent, la consommation d'ions calcium a été compensée par l'ajout d'une quantité nécessaire de chaux (CaO) afin de maintenir la solution saturée par rapport à la portlandite pour toutes les suspensions étudiées et pour les deux études :

- adsorption des latex sur les surfaces des minéraux inertes,
- étude des propriétés mécaniques des suspensions.

### **III Conditions expérimentales pour l'adsorption des latex sur la surface de C-S-H**

Les lames de verre de silice sont traitées selon le protocole décrit précédemment (I partie III) pour les recouvrir de C-S-H.

Elles sont immergées dans différentes suspensions de latex pendant des temps variant de trois heures à un mois. On utilise des tubes (pour le latex SBA) ou flacons (pour les latex VEP et VEPA), en nalgène. Les volumes de suspensions sont 14 et 52 mL pour le petit latex (SBA) et les gros latex VEP et VEPA respectivement. Les tubes et les flacons sont maintenus sous agitation en utilisant une table d'agitation excentrique. Toutes les préparations ont été conduites

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

en boîte à gant sous azote pour éviter la carbonatation. Après un temps d'équilibre donné avec une solution de latex, les échantillons sont rincés rapidement à l'eau bipermutée afin d'éviter la carbonatation et d'éliminer l'excès de latex non adsorbé, et séchés dans une boîte à gant, puis observés par microscopie à force atomique ou optique.

#### ❖ Préparation des suspensions de latex :

Bien que les expériences soient réalisées en boîte à gant, la carbonatation des lames est observée si le latex est ajouté tel quel à cause du  $\text{CO}_2$  dissout dans les suspensions de latex fournies. Afin d'éviter cette carbonatation, les suspensions de latex sont préalablement dégazées sous vide pendant 15 minutes en utilisant un évaporateur rotatif dont le bain est maintenu à  $0^\circ\text{C}$  pour éviter l'évaporation de l'eau et conserver la concentration initiale des latex.

Le latex est ajouté à la solution d'étude (solution saturée par rapport à la portlandite) à différentes concentrations : de 0 à 200 mg/l. Ces concentrations ont été obtenues en diluant une solution mère de 1g/l de latex. En fonction de la quantité de latex et suivant le latex utilisé, une quantité de chaux a été ajoutée pour compenser la quantité de calcium consommée par le latex : environ 0,13g de CaO ajoutée par 100 ml de suspension à 1g/l.

### III.1 Détermination de la quantité adsorbée par microscopie

#### III.1.1 Appareillage

##### *III.1.1.1 Microscopie optique*

Le microscope utilisé est un « OLYMPUS BX 60 », les images sont observées en mode réflexion (grossissement  $\times 100$ ). La Figure 30 représente un exemple d'image observée par microscope optique montrant comment les latex apparaissent sur une lame de verre couverte de C-S-H.

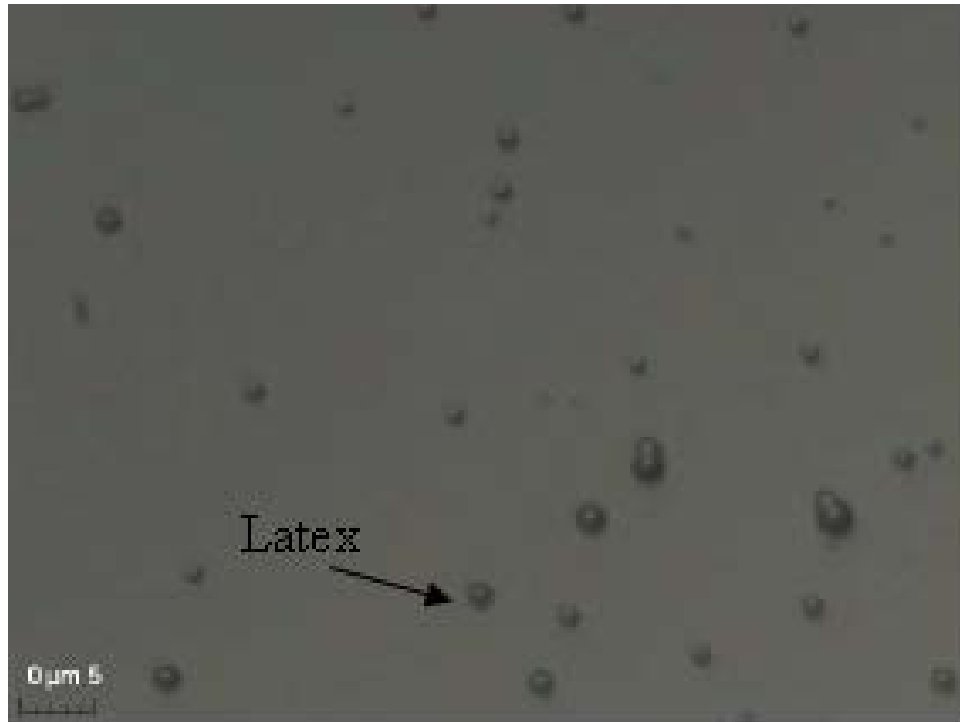


Figure 30: Image obtenue par microscope optique d'une lame couverte de C-S-H mise en équilibre avec une solution de latex VEPA ( $d=1\mu\text{m}$ ) à 200mg/l pendant 3heures.

#### *III.1.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)*

Le principe de cette technique consiste à balayer une pointe attachée à l'extrémité d'un levier flexible (cantilever) sur la surface de l'échantillon. La déflexion du levier due aux interactions entre la pointe et la surface, est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du levier, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis illumine des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. L'électronique de contrôle, par le biais d'une boucle de rétrocontrôle asservit le déplacement de la pointe sur la surface selon le mode et le paramètre de lecture choisis. Les déplacements  $x,y,z$  se font grâce à un tube piézo-électrique (Figure 31).

Cette technique permet de visualiser une topographie tridimensionnelle des surfaces avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Elle est aussi capable de donner des informations sur les propriétés des surfaces comme les propriétés viscoélastiques, forces d'adhésion et les propriétés mécaniques de l'échantillon.



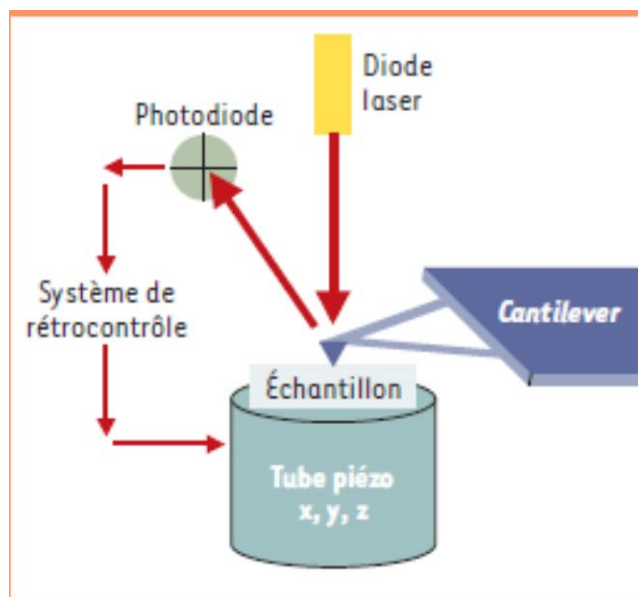


Figure 31: Schéma illustrant le principe du fonctionnement du microscope à force atomique [84].

Les études peuvent être réalisées sur tous types de matériaux que ce soit à l'air ou en milieu liquide.

L'appareil utilisé pour notre étude est un Veeco Multimode 8 en mode « AFM scan assist », ce mode n'est que le mode PeakForce Tapping, la pointe oscille à la fréquence de résonnance du levier et ne touche que de façon transitoire la surface de l'échantillon, avec un algorithme qui permet d'ajuster automatiquement et constamment les paramètres d'imagerie. Ce mode permet d'éviter l'endommagement de la surface et d'imager des matières molles comme les polymères.

La pointe utilisée pour nos mesures est une pointe en Nitrure de Silicium (hauteur = 5  $\mu\text{m}$ , rayon de courbure = 20 nm, angle d'ouverture = 40°) montée sur un cantilever de même nature chimique de constante de raideur égale à 0.4 N.m<sup>-1</sup> (L = 115  $\mu\text{m}$ , l = 25  $\mu\text{m}$ , épaisseur = 0,65  $\mu\text{m}$ )

La Figure 32 représente un exemple d'image observée par AFM montrant comment les latex apparaissent sur une lame de verre couverte de C-S-H.

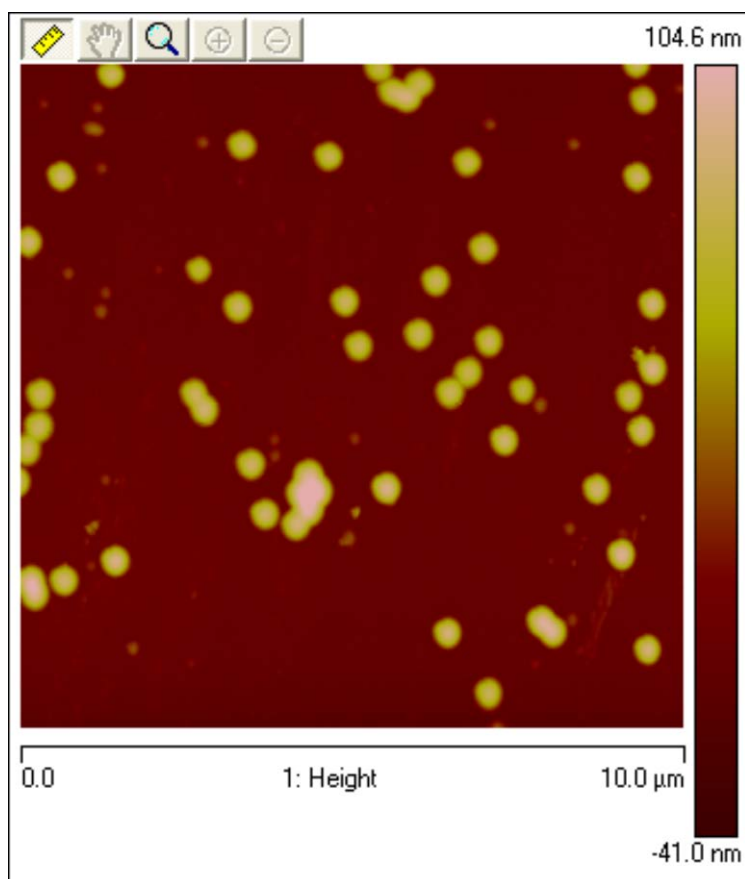


Figure 32: Image obtenue par AFM d'une lame de verre couverte de C-S-H mise en équilibre avec une solution de latex SBA à 8mg/l pendant 3h. Diamètre apparent des billes de latex est de 450 nm en moyenne soit deux fois supérieur au diamètre réel (210nm).

Bien que l'AFM permette d'avoir accès à de nombreuses données concernant l'échantillon, il faut garder un sens critique vis-à-vis des images obtenues. En effet, plusieurs artefacts d'imagerie peuvent intervenir en mesure par AFM, en particulier l'effet de convolution de la pointe utilisée, qui est très important dans le cas des sphères adsorbées sur des surfaces plates [4, 85]. La taille apparente dans le plan (x,y) apparaît supérieure à la taille réelle car la pointe détecte l'objet avant de l'atteindre et cela d'autant plus que l'angle d'ouverture de celle-ci est grand (Figure 33). Cet effet n'affecte pas les dimensions enregistrées en Z.

Les phénomènes de convolution sont difficilement discernables et demandent une bonne connaissance de la surface attendue pour être détectés. Par exemple la Figure 33 illustre le cas d'une sphère qui sera vue comme une calotte hémisphérique d'autant plus déformée que l'angle de la pointe sera grand.

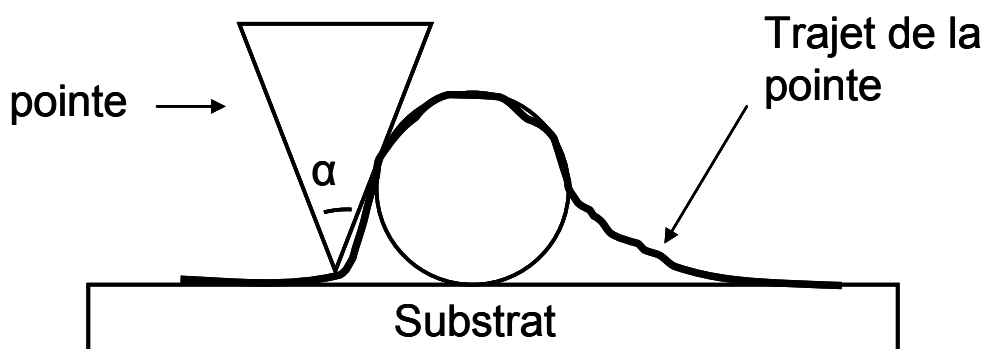


Figure 33: Trajectoire de la pointe en mesure par AFM traduisant le phénomène de la convolution de la pointe

### III.1.2 Méthodologie suivie pour les mesures d'adsorption par analyses microscopiques

Comme cela a été précisé dans la deuxième partie, les interactions latex-minéral sont étudiées à travers l'établissement des courbes d'adsorption qui représentent la quantité de matière adsorbée par unité de surface solide en fonction de la concentration en équilibre.

Comme c'est généralement le cas, ces courbes font apparaître deux parties :

- Une première partie linéaire dont la pente traduit l'affinité du polymère avec la surface du minéral : plus la pente est élevée plus cette affinité est grande.
- Une deuxième partie où les quantités adsorbées augmentent jusqu'à atteindre un plateau, significatif d'une saturation de la surface.

La quantité de matière adsorbée sur la surface du minéral peut être déterminée par deux méthodes :

La première méthode consiste à mesurer la surface couverte par le latex par analyse d'image grâce à des logiciels comme « imageJ » et « Nanoscope analysis ». Le pourcentage de surface couverte est calculé directement par les logiciels en binarisant les images par seuillage. Nous pouvons alors déterminer le nombre de particules de latex adsorbées à partir de ce taux de

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

couverture de surface et de la surface projetée d'une bille de latex (13):

Nombre de billes adsorbées =

$$\% \text{ surface couverte} / \Pi * (\text{rayon de billes de latex})^2 \times 100 \quad (13)$$

Le nombre de billes calculé permet d'accéder à la masse de latex adsorbée par unité de surface à partir du volume, de la masse volumique( $\rho$ ) du latex et de la surface du minéral étudiée (14) :

$$\text{Masse de latex adsorbée/m}^2 = \quad (14)$$

(Nombre de billes de latex adsorbées x Volume d'une bille de latex x  $\rho$ )/surface totale.

Cette méthode présente l'avantage d'être la plus facile et la plus rapide. Cependant, le nombre de particules adsorbées calculé à partir du taux de couverture de surface dépend de la taille des particules de latex (13). Or, ces particules peuvent se déformer ou apparaître déformées sur les images obtenues (Figure 32) ce qui rend l'interprétation des résultats plus compliquée.

La deuxième méthode consiste à compter manuellement les particules de latex adsorbées sur la surface des C-S-H, et donc accéder directement à la masse de latex adsorbée par unité de surface selon la relation (14).

Cette technique est plus précise mais fastidieuse dans le cas des concentrations élevées de latex surtout si les particules coalescent et s'agglomèrent (Figure 34), il est donc difficile dans ce cas de compter les particules de latex mais reste faisable.

C'est pourquoi nous travaillons à des très faibles concentrations de latex pour éviter l'agglomération du latex et l'adsorption des multicouches de latex. Ainsi l'analyse d'image est plus aisée et permet par la suite de tracer les courbes représentant la quantité de latex adsorbé en fonction de la quantité de latex restant en solution.

Les résultats présentés par la suite, sont obtenus par comptage direct des billes de latex adsorbées sur la surface, car elle reste la méthode la plus précise et la plus correcte. Pour cela,

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

nous enregistrons plusieurs images pour chaque échantillon : environ 20 images par échantillons sur des zones différentes de  $100\text{ }\mu\text{m}^2$  dans le cas des images observées en AFM et de  $2924\text{ }\mu\text{m}^2$  pour celles observées en microscope optique.

La quantité de latex adsorbée est déterminée en moyennant les valeurs obtenues des différentes images correspondant à chaque échantillon.

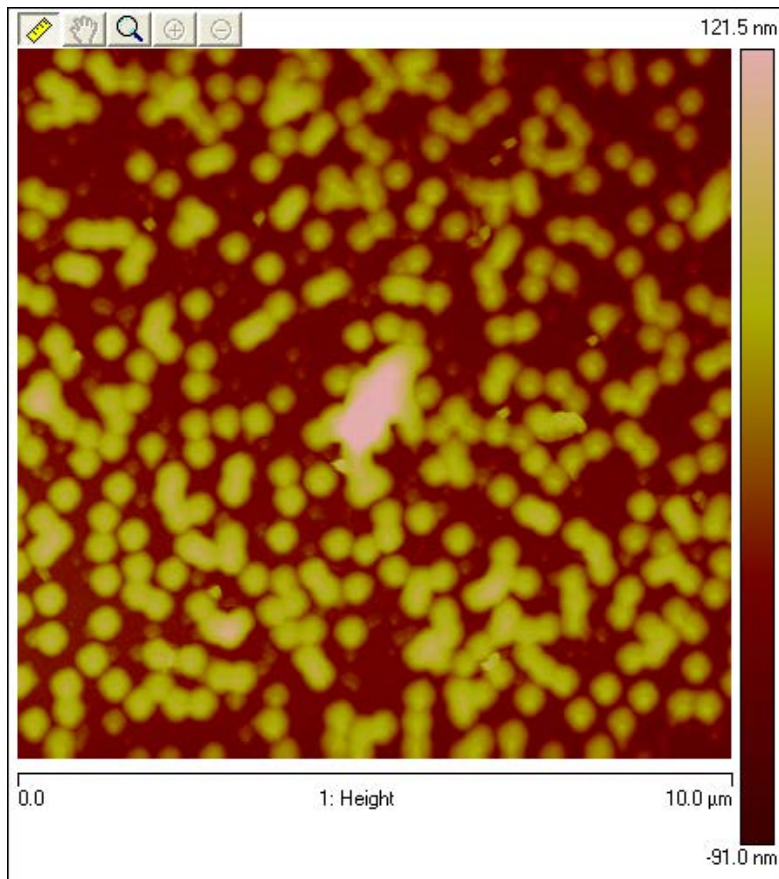


Figure 34: Image obtenue par AFM d'une lame de verre couverte de C-S-H mise en équilibre avec une solution de latex SBA à 100mg/l. Dans ces conditions, on observe la coalescence de billes de latex sur la surface.

#### III.1.3 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Afin de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons procédé au suivi dans le temps (de 3 heures à 1 mois) de la quantité de latex adsorbée sur la surface de C-S-H. Pour les deux gros latex (VEPA et VEP) seules deux échéances (3 heures et 1

jour) ont été étudiées.

### *III.1.3.1 Cinétique d'adsorption : cas du latex styrène acrylate de n-butyle stabilisé par l'acide méthacrylique (SBA)*

Les images observées par AFM des lames de verre couvertes de C-S-H qui ont été équilibrées avec une solution de latex SBA à concentration de 5 mg/l aux cinq échéances suivantes, 3 heures, 1 jour, 1 semaine, 2 semaines et 1 mois sont présentées sur la Figure 35.

Le contraste de couleur sur les images représente la hauteur relative des objets: le plus clair correspond au z le plus élevé.

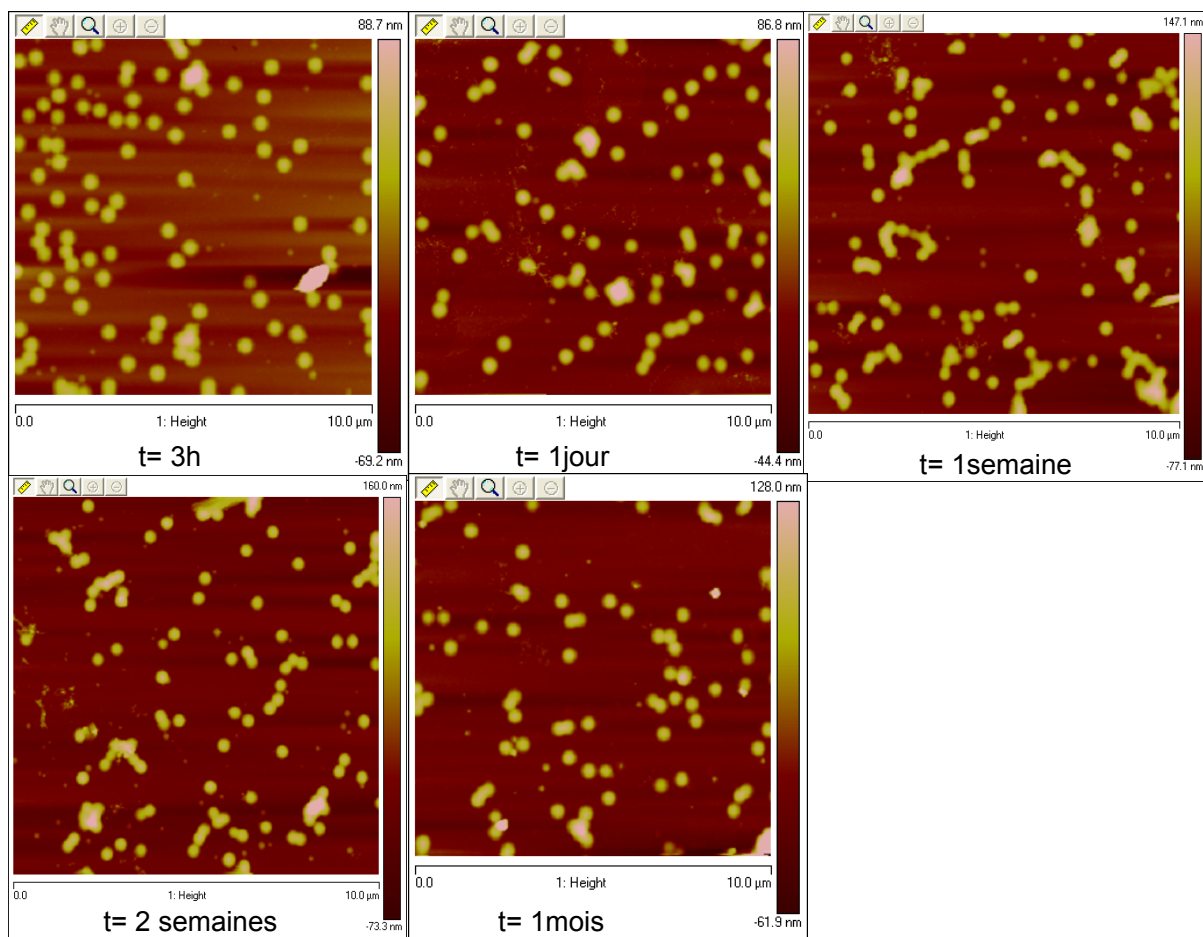


Figure 35: Images observées en AFM des lames de verre couverte de C-S-H mises en équilibre dans une solution de 5mg/l de latex SBA à différents temps.

Les images obtenues (Figure 35) révèlent une surface hétérogène où les billes de latex ne

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

couvrent pas complètement le substrat. Ces images conduisent à deux observations :

- La première observation à noter est que les particules de latex s'étalent sur la surface, le diamètre apparent de ces particules est de l'ordre de 500 nm soit environ deux fois supérieur au diamètre réel (210nm). La hauteur des particules de latex diminue également et est égale en moyenne à 70 nm (Figure 36). Deux effets contribuent à cette déformation : les particules apparaissent plus larges à cause de l'effet de la convolution de la pointe comme nous l'avons expliqué plus haut, mais dans ce cas les dimensions enregistrées en Z ne seraient pas affectées. Il existe donc en plus de l'effet de la pointe, une déformation réelle de la particule qui s'étale vraiment sur la surface par interactions latex/surface. Dans ces conditions la particule de latex est plus large et sa hauteur diminue également par rapport aux dimensions réelles de la bille de latex (Figure 37). Les billes apparaissent comme une calotte hémisphérique pour laquelle nous pouvons calculer le diamètre qu'on devrait obtenir connaissant le volume de la bille de latex V et la hauteur h obtenue de la calotte (70nm).

$$V = \pi h (r^2 + h^2/3) / 2 \quad (15)$$

Avec r le rayon de la calotte hémisphérique et  $V = 4,84 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ .

Nous obtenons un diamètre de l'ordre de 400nm. La différence entre la valeur observée et celle calculée correspond à la convolution de la pointe soit environ 100nm.

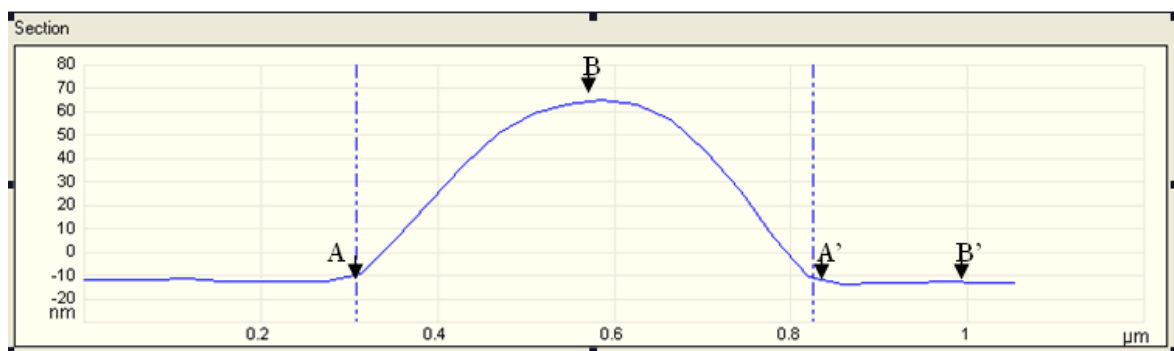


Figure 36 : Profil de balayage d'une particule de latex SBA sur une surface de C-S-H par la pointe AFM au maximum de sa hauteur. Concentration de latex 5mg/l, durée d'adsorption 3h. L'analyse des profils de particules permet de déterminer leur diamètre et leur hauteur : AA' distance horizontale : 500 nm, BB' distance verticale : 72nm

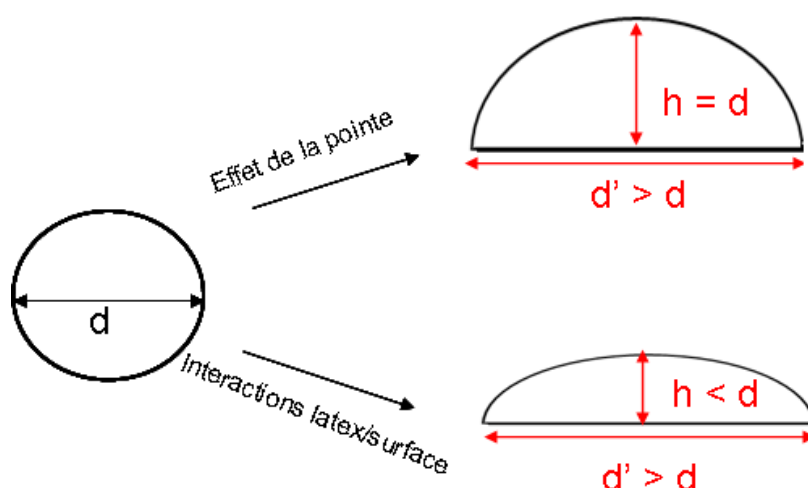


Figure 37: Illustration de la déformation d'une bille de latex due à l'effet de la convolution de la pointe et aux interactions latex/surfaces

Par ailleurs, les images observées en milieu humide ont montré que la hauteur en Z des billes de latex correspond à la taille réelle de la bille de latex ( $\sim 210\text{nm}$ ). De plus, on note un diamètre de l'ordre de  $350\text{ nm}$ , inférieur à celui observé pour des images observées à l'air ( $500\text{ nm}$ ). La déformation réelle des billes de latex est donc due à l'effet du séchage des échantillons. Elle peut être attribuée aux tensions capillaires qu'il introduit.

L'observation qualitative des images obtenues en AFM (Figure 35) ne montr pas de différence en termes de nombre de billes adsorbées sur la surface du minéral au cours du temps. C'est ce que confirme le comptage manuel qui a permis de tracer la courbe représentant l'évolution de l'adsorption du latex en fonction du temps (Figure 38). L'adsorption du latex à concentration de  $5\text{mg/l}$ , n'évolue pas au cours du temps entre trois heures et un mois.



### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

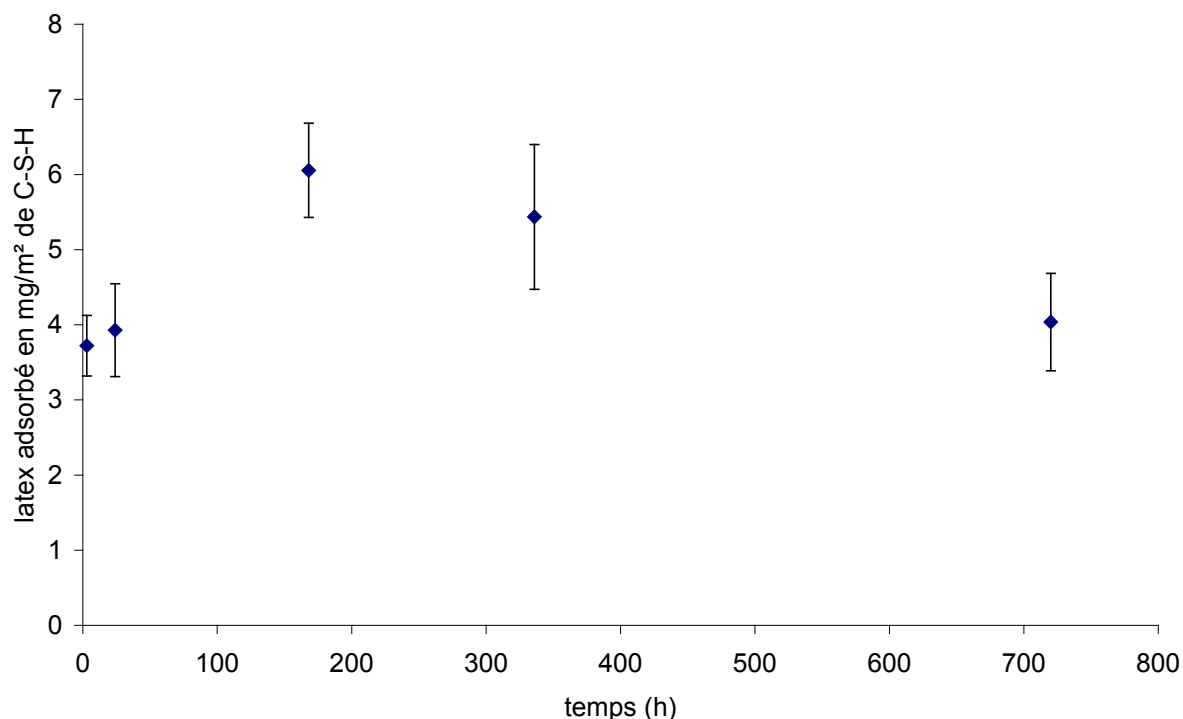


Figure 38: Quantité de latex SBA adsorbée en fonction du temps. Concentration latex : 5mg/l. Chaque point correspond à la moyenne des billes comptées sur 20 images d'un échantillon. La barre d'erreur représente l'écart type des valeurs mesurées.

Cependant, pour des concentrations de latex supérieures ou égales à 20mg/l (Figure 39), l'adsorption du latex SBA évolue au cours de temps. Nous observons dans ces cas une adsorption de multicouche de latex qui couvrent presque toute la surface du minéral. L'évolution de l'adsorption entre un temps d'adsorption de 3h et un jour peut être expliqué par le fait que l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint à  $t = 3h$  contrairement au cas de 5mg/l de latex. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre n'est donc pas le même pour toutes les concentrations de latex.

De plus, pour des concentrations de latex supérieures à 20mg/l et un temps d'adsorption d'un jour, le diamètre et la hauteur des particules de latex observées en surface correspondent bien à ceux des billes non adsorbées, soit 210 nm. Les billes de latex s'adsorbent les unes sur les autres et ne sont pas étalées sur les surfaces de C-S-H.

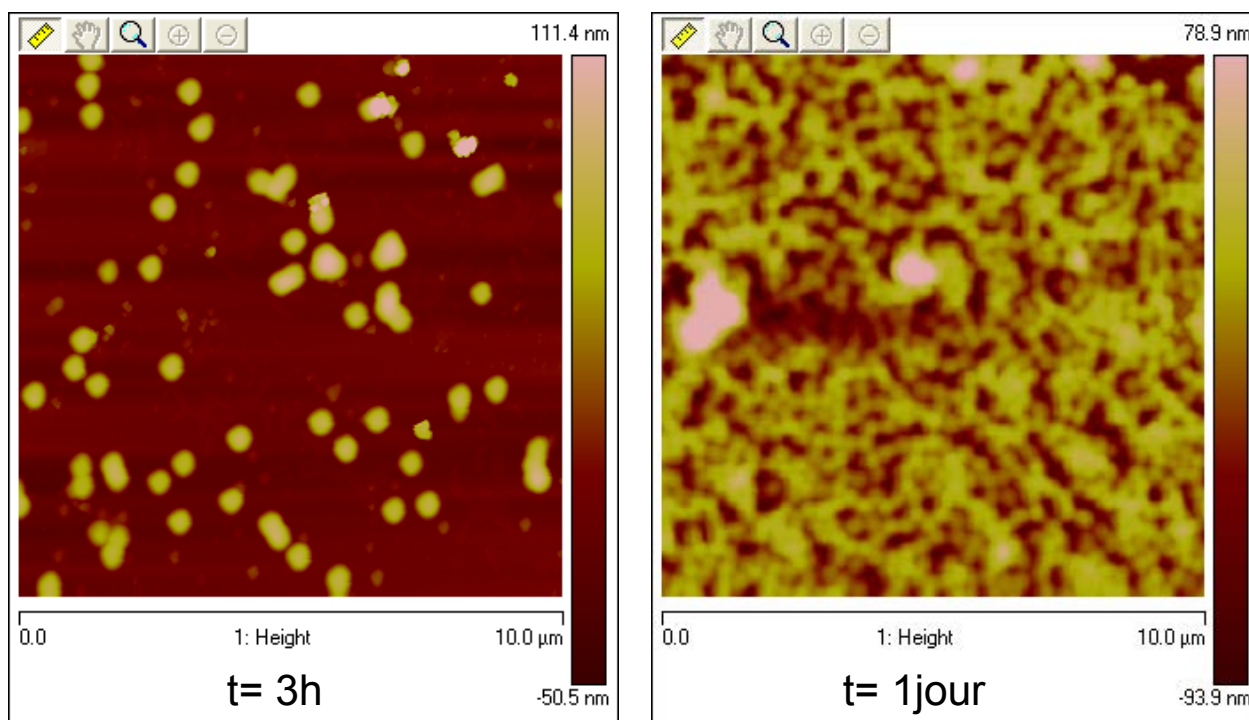


Figure 39: Comparaison de deux lames de verre couverte de C-S-H mises en contact avec une solution de 20mg/l de latex SBA durant 3h et un jour

### III.1.3.2 Latex éthylène acétate de vinyle chargé avec l'acide acrylique (VEPA) et non chargé (VEP)

L'étude de la cinétique d'adsorption des latex VEPA et VEP a été réalisée pour deux durées d'adsorption ( $t=3$  heures et  $t=$  un jour). Différentes concentrations de latex ont été étudiées pour chaque durée d'adsorption et chaque latex. Les échantillons ont été observés par microscope optique.

La Figure 40 représente la courbe d'adsorption du latex VEPA et VEP, obtenues à partir du comptage des particules de latex adsorbées sur la surface des C-S-H pour un temps d'adsorption de trois heures et un jour. La concentration du latex en solution représentée sur l'axe des abscisses correspond à la concentration du latex dans la solution d'équilibre qui est égale à la concentration introduite initialement car nous travaillons avec un grand volume de solution par rapport à la surface du minéral utilisée.

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

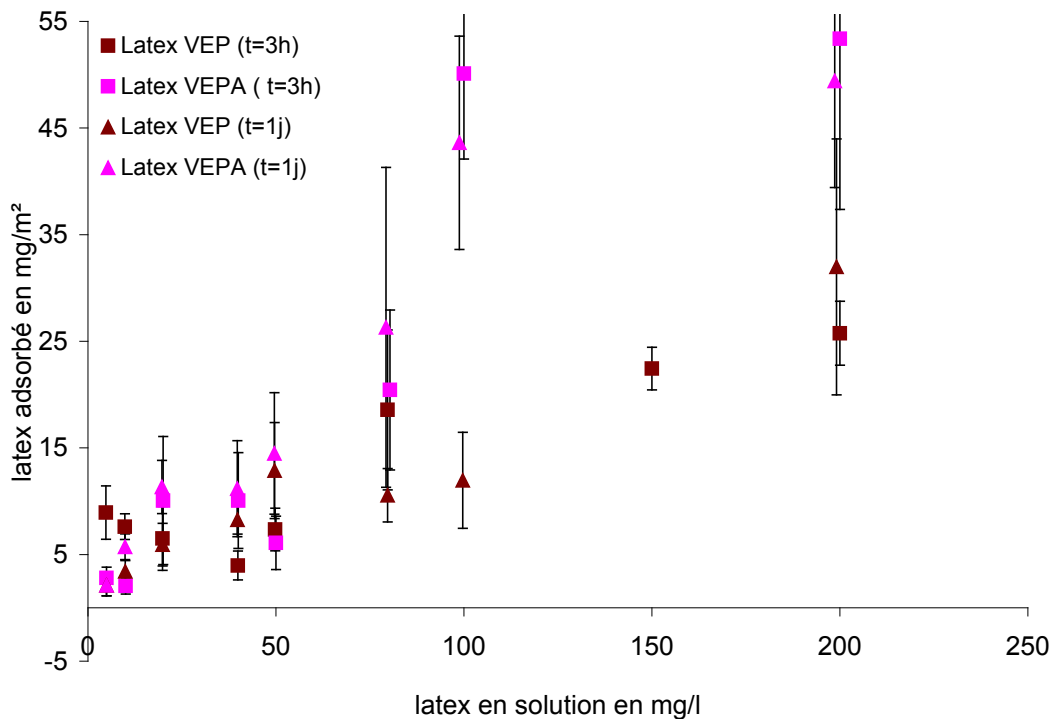


Figure 40: Comparaison des moyennes des masses de latex VEPA et VEP adsorbé par  $m^2$  de C-S-H, à un temps d'équilibre d'adsorption de 3h et un jour. Chaque point correspond à la moyenne des billes comptées sur 20 images d'un échantillon. La barre d'erreur représente l'écart type des valeurs mesurées

D'après la Figure 40, il semble qu'à partir de trois heures, le temps n'influence plus l'adsorption des latex VEPA et VEP et cela pour toutes les concentrations étudiées. En effet, pour les deux durées d'adsorption, la quantité de latex adsorbée sur la surface des C-S-H est du même ordre de grandeur en prenant en compte les barres d'erreur qui correspondent à l'écart type des résultats obtenus pour chaque échantillon.

Pour la suite, les mesures d'adsorption des trois latex sur la surfaces des C-S-H ont été établies pour les deux durées d'adsorption ( $t=3$ heures et  $t=1$  jour).

## **IV Résultats, discussion et comparaison aux simulations numériques**

### **IV.1 Résultats expérimentaux**

L'adsorption des trois latex SBA, VEPA et VEP sur les surfaces des C-S-H a été étudiée pour différentes concentrations : 5, 8, 10, 20, 40, 80, 100 et 200mg/l ce qui correspond à des pourcentages de 0 à 12% de latex par rapport à la quantité du solide généralement utilisés dans les applications du mortier. Les échantillons ont été observés par AFM pour le cas du latex SBA et par microscope optique pour le cas des deux gros latex VEPA et VEP. Nous présenterons les résultats obtenus pour les deux durées de mise en contact des surfaces de C-S-H avec la solution du latex à savoir : trois heures et un jour.

#### **IV.1.1 Adsorption du latex SBA observées par AFM**

Les images observées en AFM de lames de verre couvertes de C-S-H en présence de faible dosage du latex (de 5 à 100mg/l) sont illustrées ci-dessous (Figure 41 et Figure 42). Les lames sont observées après une durée d'adsorption de trois heures et une durée d'un jour.

L'adsorption du latex ne semble pas être homogène sur toute la surface de la lame. Le cas du 100mg/l de latex SBA ajouté (Figure 41) montre un exemple de dispersion des particules adsorbées, cet effet est plus marqué dans le cas où la durée d'adsorption est de trois heures.

Pour les deux durées d'adsorption, nous observons une augmentation de la quantité de latex adsorbée sur la surface en augmentant la concentration de latex ajouté. Cependant, l'analyse qualitative des images obtenues, montre que les particules de latex ne s'adsorbent pas de la même manière pour les deux durée d'adsorption :  $t=3$  heures et  $t=1$  jour. En effet, à  $t=3$  heures, on obtient une adsorption de monocouche de particules de latex sur la surface du minéral, et cela pour tous les dosages étudiés. Ces particules s'étalent sur la surface des C-S-H, et leur diamètre apparent est deux fois supérieur au diamètre réel. Cela est probablement dû aux interactions latex/ surface et à l'effet de la pointe.

A  $t=1$  jour, nous observons le même effet pour les concentrations inférieures à 20 mg/l de latex ajouté. Cependant, pour des concentrations supérieures à 20 mg/l de latex ajouté, nous observons encore une fois, une adsorption de plusieurs couches de latex. Pour les couches

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

superficielles dont la taille des particules peut être mesurée, le diamètre des particules adsorbées correspond au diamètre réel, soit 210nm.

t = 3h

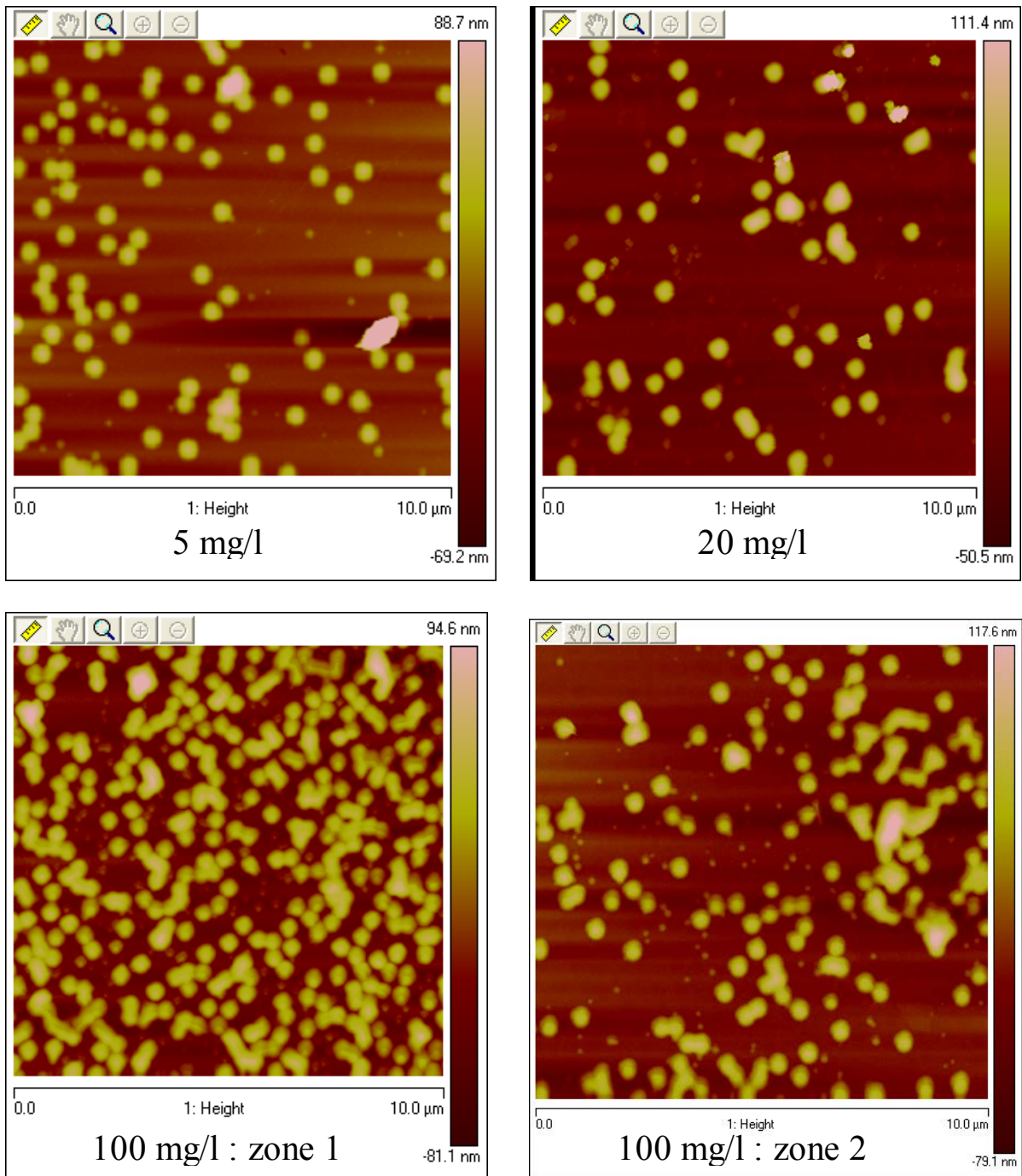


Figure 41: Images observées par AFM des lames de verre couvertes de C-S-H et mises en contact avec une solution de latex SBA à différentes concentration. Temps d'adsorption : 3h.



$t = 1j$

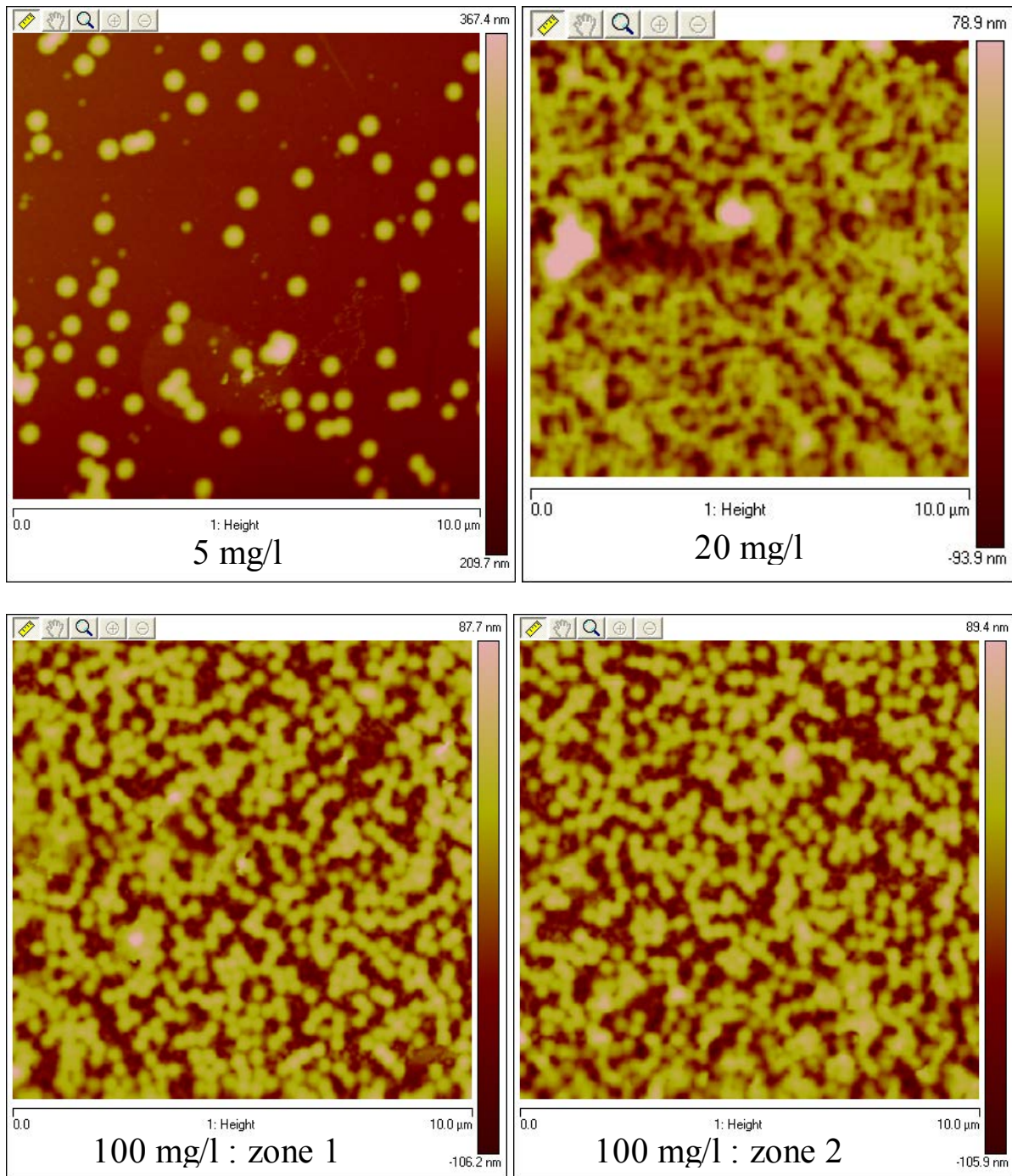


Figure 42: Images observées par AFM des lames de verre couvertes de C-S-H et mises en contact avec une solution de latex SBA à différentes concentration. Temps d'adsorption : 1 jour

Pour toutes les concentrations étudiées, nous n'observons pas de formation de film de latex malgré le séchage. Nous rappelons que le séchage est doux, il se fait dans une boîte à gant sous azote ce qui peut expliquer l'absence du phénomène de filmification. De plus, nous travaillons avec des faibles concentrations de latex.

#### IV.1.2 Adsorption des latex VEPA et VEP observée par microscope optique

Les images observées par microscope optique de lames de verre couvertes de C-S-H en présence de faible dosage du latex VEPA et VEP (de 5 à 200mg/l) sont présentées ci-dessous. Les lames sont observées après une durée d'adsorption de trois heures et une durée d'un jour.

##### IV.1.2.1 Latex VEP

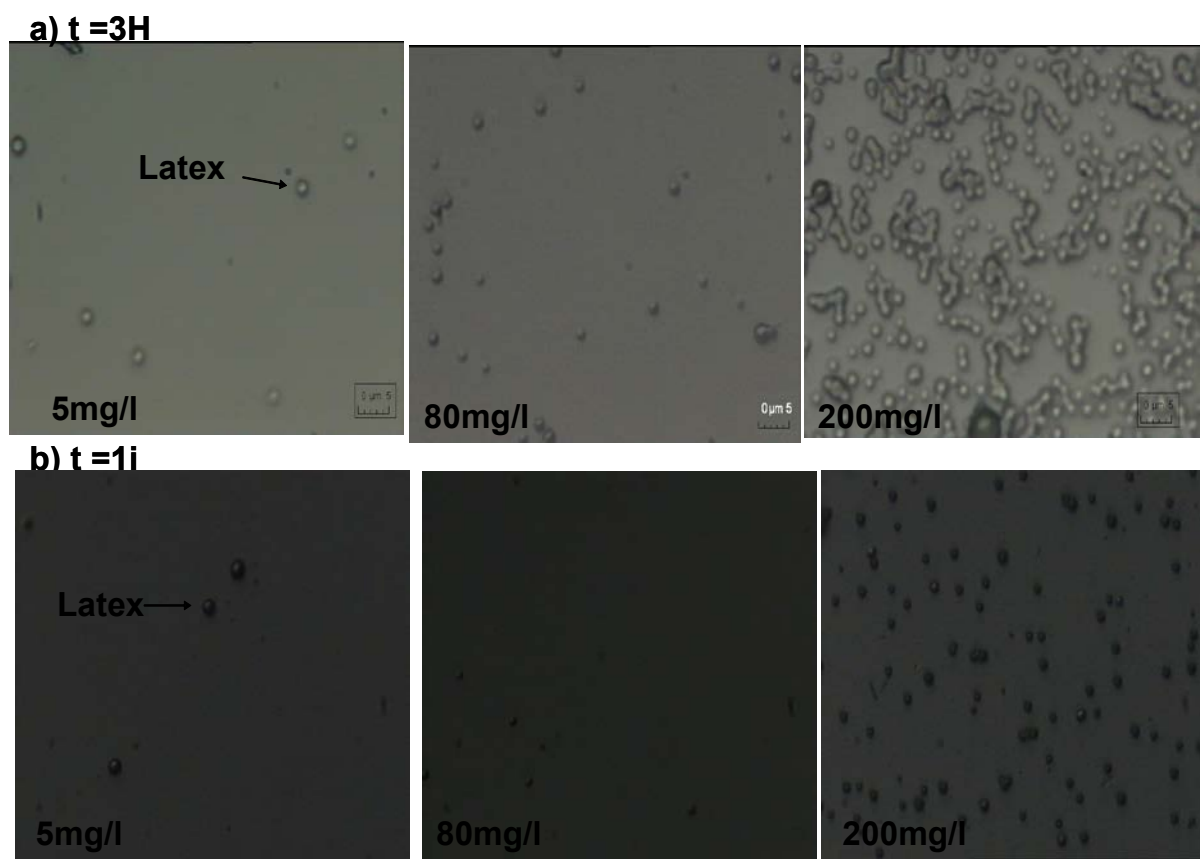
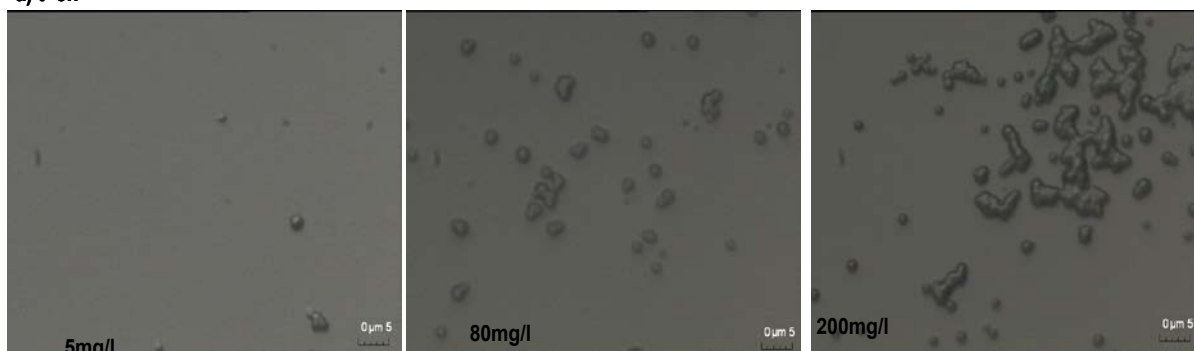


Figure 43: Images observées par microscope optique des lames de verre couvertes de C-S-H et mises en contact avec une solution de latex VEP à différentes concentration et pour un temps d'adsorption de : 3heures (a) et 1 jour(b). Echelle :  $5\mu\text{m}$

*IV.1.2.2 Latex VEPA*

a) t=3h



b) t=1j

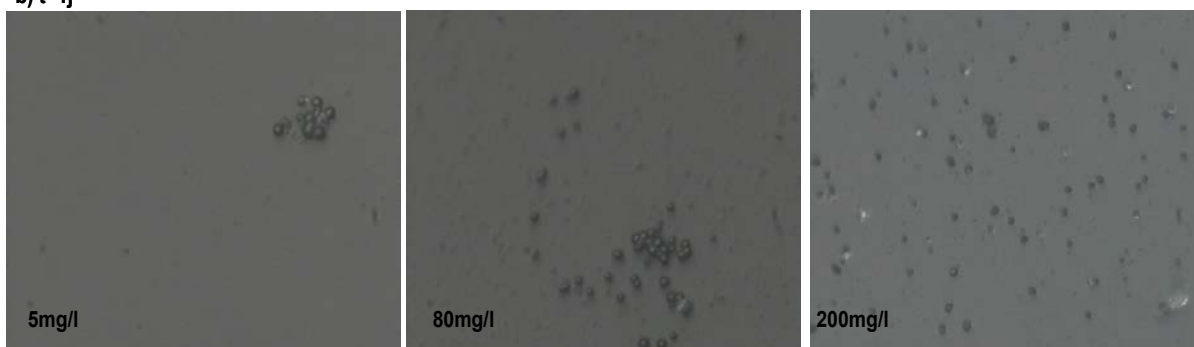


Figure 44: Images observées par microscope optique des lames de verre couvertes de C-S-H et mises en contact avec une solution de latex VEPA à différentes concentration et pour un temps d'adsorption de : 3heures (a) et 1 jour(b). Echelle :  $5\mu\text{m}$

De même qu'en AFM, nous observons des billes dont la taille semble correspondre à celle du latex (environ  $1.2\mu\text{m}$ ). Ces billes de latex ne s'adsorbent pas d'une façon homogène sur la surface. Cet effet est observé pour tous les dosages étudiés.

Les particules adsorbées du latex VEP (non chargé) semblent plus dispersées que celles du latex VEPA (chargé) dans une solution saturée par rapport à la portlandite. Cela est peut être dû aux interactions du latex chargé négativement dans une solution saturée par rapport à la portlandite avec les ions calcium qui ont tendance à favoriser l'agrégation.

L'analyse qualitative de ces images montre une évolution de l'adsorption en fonction de la concentration du latex pour les deux latex. Cependant, nous observons une forte dispersion des particules de latex sur la surface des C-S-H pour chaque échantillon.

Encore une fois, nous n'observons pas de filmification de latex pour les concentrations étudiées.



### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

Cependant, ce phénomène est nettement visible pour des concentrations supérieures à 1g/l (Figure 45).

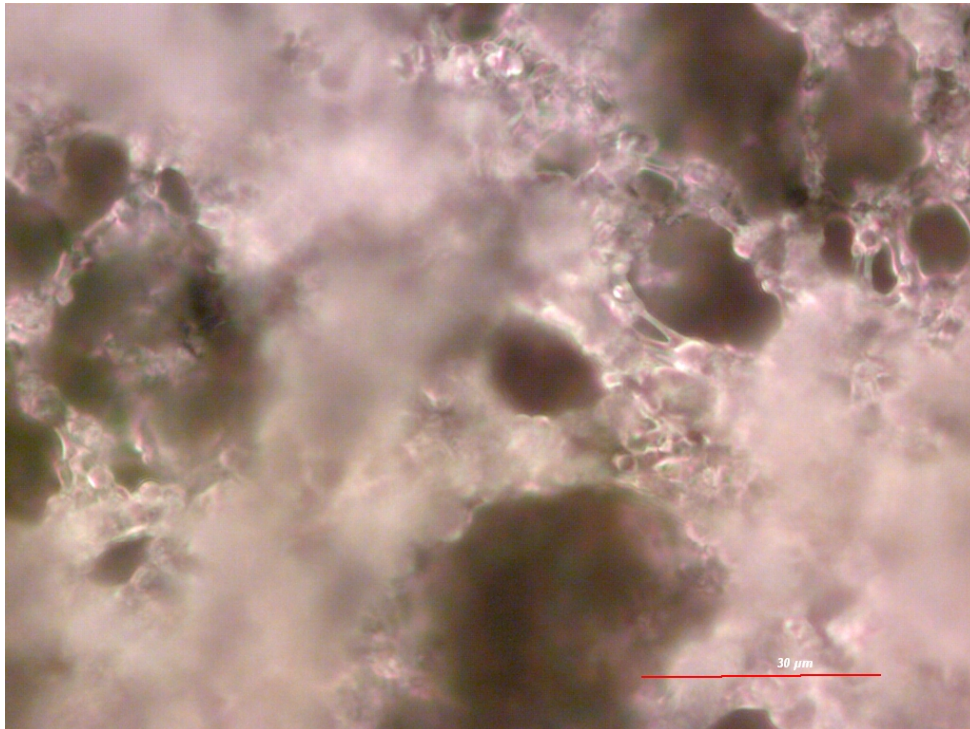


Figure 45: Image observée par microscope optique d'une lame de verre couverte de C-S-H en présence de 6g/l de latex VEP

#### **IV.1.3 Comparaison quantitative des trois latex : détermination de la quantité de latex adsorbée**

L'analyse d'image par comptage des particules de latex adsorbées sur la surface des C-S-H permet de quantifier l'adsorption des trois latex étudiés. Cela permettra de comparer l'effet de taille et de densité de charge sur l'action des latex.

La Figure 46 représente la moyenne de la masse de latex adsorbée sur la surface des C-S-H par  $m^2$ , pour une durée d'adsorption de trois heures. Les barres d'erreur correspondent à la dispersion des résultats d'une image à l'autre pour chaque dosage. Cette dispersion est

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

particulièrement forte pour le cas du latex VEPA.

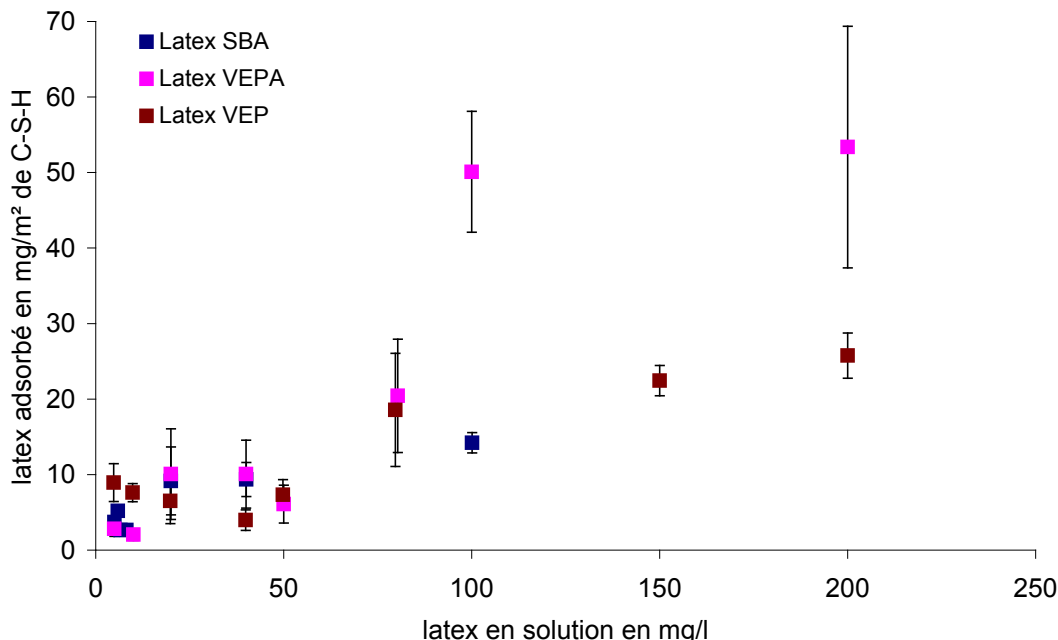


Figure 46: Comparaison des moyennes des masses de latex adsorbé par m² de C-S-H en fonction de la concentration des latex dans la solution d'équilibre exprimée en mg/l. Les résultats correspondent à une durée d'adsorption de 3 heures.

La Figure 46 montre que pour une masse identique de latex introduit initialement, aucune différence n'est observée en termes de quantité de latex adsorbée concernant des concentrations inférieures à 80 mg/l. Pour les concentrations supérieures à 80 mg/l, la quantité de latex VEPA adsorbée semble être deux fois supérieure que celle du latex VEP. On note environ 50 mg/m² de latex VEPA adsorbé contre 25 mg/m² dans le cas du latex VEP.

Dans le cas du petit latex SBA, il n'est pas possible de conclure quant à l'effet de taille sur l'adsorption de latex puisque l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint pour des concentrations supérieures à 20 mg/l de latex SBA introduit initialement et à une durée d'adsorption de trois heures.

Aussi, sur la Figure 47, nous avons présenté les résultats correspondant à une durée supérieure à trois heures pour les trois latex étudiés. Cette durée d'adsorption est d'un jour. Les expériences correspondant à cette durée d'adsorption ont été menées par Laura Mayles dans le cadre de son

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

projet de fin d'étude.

Il faut noter que pour le cas des concentrations supérieures à 20 mg/l de latex SBA, la valeur de la masse de latex adsorbée représentée dans la Figure 47 a été seulement estimée. En effet, comme nous avons montré plus haut, les particules s'adsorbent en multicouche et l'analyse d'image par comptage ne permet pas de déterminer la quantité de latex adsorbée sur la surface. La quantité de latex adsorbée sur la surface des C-S-H pour des concentrations de 20mg/l et plus, est donc estimée par traitement d'image en utilisant un logiciel comme « imageJ ». La valeur de masse adsorbée par m<sup>2</sup> obtenue est de l'ordre de 80mg. Cette valeur correspond à la quantité de latex présente sur la dernière couche adsorbée qui apparaît sur les images. Ainsi la quantité de latex adsorbée sur la surface de C-S-H à des concentrations de latex supérieures ou égales à 20 mg/L est en fait supérieure à 80 mg/m<sup>2</sup>.

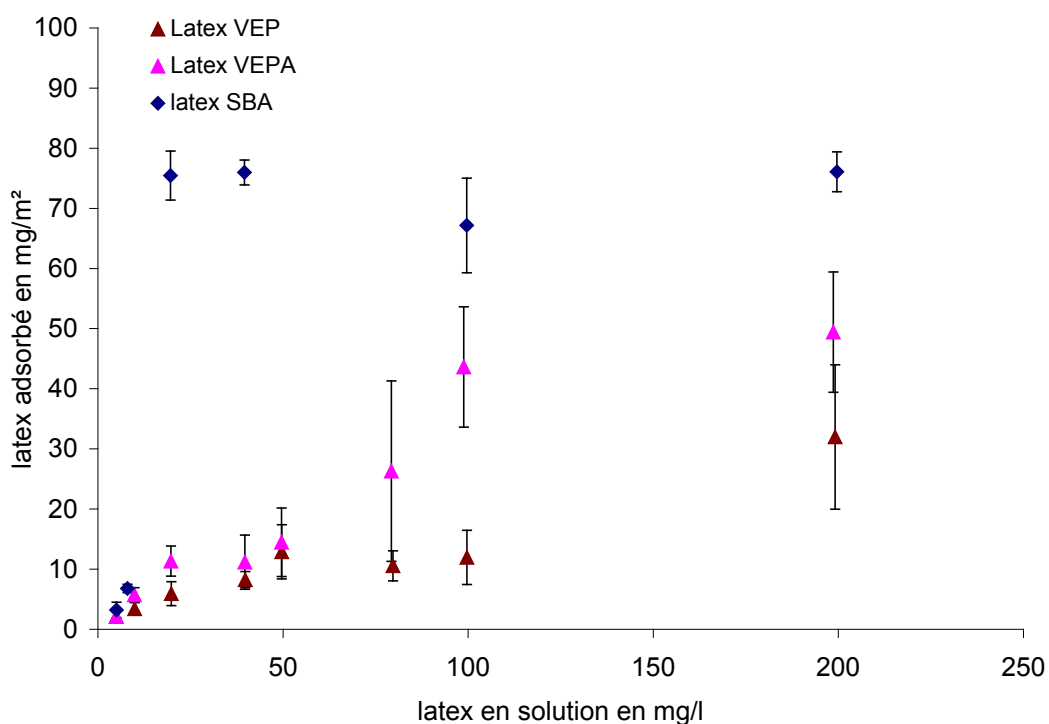


Figure 47: Comparaison des moyennes des masses de latex adsorbé par m<sup>2</sup> de C-S-H en fonction de la concentration des latex dans la solution d'équilibre exprimée en mg/l. Les résultats correspondent à une durée d'adsorption de 1jour.

Pour une durée d'adsorption d'un jour (Figure 47), nous observons encore une fois que le

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

latex chargé VEPA s'adsorbe plus que le latex VEP non chargé.

Il apparaît que le latex de petite taille SBA s'adsorbe plus que les deux gros latex. En effet, on note au moins 80mg par m<sup>2</sup> de C-S-H, de latex SBA adsorbée.

#### IV.1.4 Conclusion

Pour les trois latex, il n'y a pas de plateau d'adsorption visible pour les concentrations étudiées. Pour des concentrations de latex en solution supérieures à 100mg/l la quantité de latex adsorbée ne correspond pas à une couverture complète de la surface, moins de 5% de surface couverte pour les gros latex VEP et VEPA, et au moins 60% de surface couverte par le latex de petite taille SBA.

Les résultats obtenus traduisent clairement des différences d'interaction, qui diffèrent en termes de taille et d'essentielle de part le fait que dans un cas les surfaces sont chargées et dans l'autre elles ne le sont pas. Nous essayerons donc d'évaluer l'effet de la charge sur les interactions latex-minéral par simulation numérique. Cette étude fera l'objet du paragraphe suivant.

#### IV.2 Simulation numérique de l'adsorption des latex sur la surface des C-S-H par méthode Monte Carlo

Pour compléter les résultats expérimentaux et identifier les principaux mécanismes qui gouvernent l'adsorption, des simulations numériques ont été effectuées au laboratoire avec l'aide de Christophe Labbez.

##### IV.2.1 Principe de la simulation

Le système pourrait être modélisé, dans le modèle primitif, en considérant une surface plane chargée négativement de densité de charge  $\sigma_s$  simulant la surface des C-S-H, des grosses particules chargées simulant les particules de latex, et les ions calcium et hydroxydes pris

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

explicitement, l'eau étant considérée comme un continuum diélectrique. On recherche le minimum d'énergie du système par une méthode de Monte-Carlo en considérant toutes les interactions entre les différents corps. Un tel calcul avec autant de particules est difficilement réalisable. En revanche, il peut être effectué en utilisant des potentiels effectifs d'interaction entre les constituants. Le plus simple est de ne pas prendre en compte les ions explicitement en utilisant un potentiel de Coulomb écranté :

L'énergie d'interaction entre deux particules s'écrit alors

$$u_{i-j} = l_b \frac{q_i q_j e^{-\kappa r}}{\kappa r} \quad (16)$$

avec  $q_i$  et  $q_j$  les charges des particules  $i$  et  $j$ ,

$l_b$ , la longueur de Bjerrum  $l_b = e^2 / (4\epsilon_0 \epsilon_r k T)$

$\kappa$ , l'inverse de la longueur de Debye,

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i q_i^2 c_i^0}{\epsilon_0 \epsilon_r k T}}$$

$r$ , la distance entre la particule  $i$  et la particule  $j$ .

Cependant, cette approximation n'est pas valable dans le cas de systèmes fortement couplés comme c'est le cas ici avec des fortes densités surfaciques de charges et des contre-ions multivalents. Il faut alors considérer des potentiels effectifs qui sont déterminés au préalable. Pour la simulation des expériences d'adsorption, nous avons utilisé des potentiels effectifs, d'une part, entre les particules de latex elles-mêmes, et d'autre part, entre les particules de latex et la surface. La boîte de simulation est schématisée Figure 48.

Les configurations de minimum d'énergie libre sont calculées par un algorithme de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ( $\mu VT$ ), c'est à dire à potentiel chimique, volume et température constants (les références [4, 86-88] développent en détail la méthode utilisée). Le déplacement aléatoire des particules n'est accepté que si la nouvelle énergie satisfait :

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

$$\exp(-\beta \Delta U) > \zeta$$

Avec  $\beta$  le facteur de Boltzmann,  $\zeta$  un nombre aléatoire entre 0 et 1 et

$$\Delta U = U_{new} - U_{old}$$

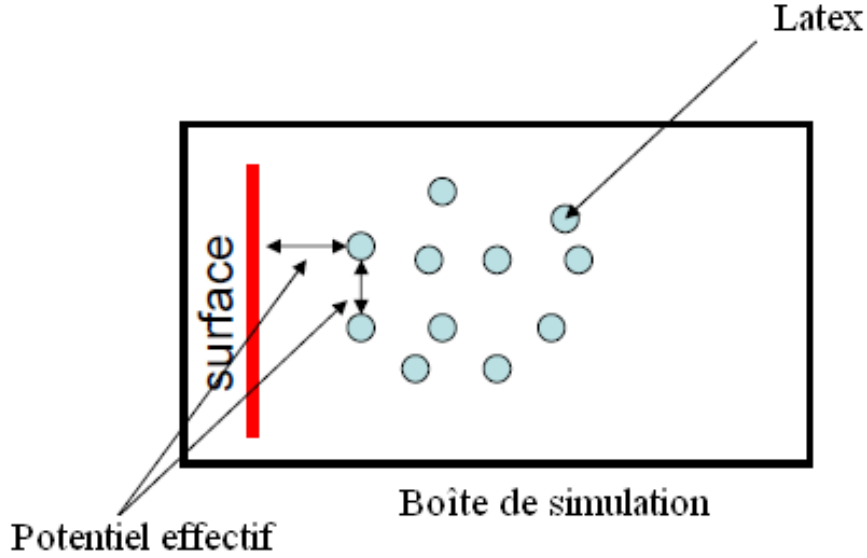


Figure 48 : Représentation schématique d'une boîte de simulation utilisée pour simuler l'adsorption des latex sur la surface des C-S-H. Les particules de latex interagissent entre elles et avec la surface des C-S-H avec des potentiels effectifs.

Dans les deux cas, latex - latex ou latex - C-S-H, les potentiels effectifs sont déterminés à partir du calcul de la pression entre deux surfaces infinies représentant soit la surface du C-S-H soit celle du latex. Les simulations sont réalisées séparément à l'échelle du modèle primitif dans l'ensemble grand canonique ( $\mu VT$ ) dans une solution d'hydroxyde de calcium de potentiel chimique  $\mu$  correspondant à la saturation (Figure 49). Dans ce cas, tous les ions sont pris en compte explicitement et le solvant est modélisé par un continuum diélectrique caractérisé par sa permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ . L'énergie d'interaction suit la loi de Coulomb si la distance entre deux ions est supérieure à leur diamètre et est une répulsion infinie si elle est inférieure.

$$U(r) = Z_i Z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r, \quad r > d \quad (17)$$

$$U(r) = \infty, \quad r \leq d$$

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

Z est le nombre de charges porté par les sites de surface et/ou les ions impliqués , e est la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  permittivité diélectrique du vide, d le diamètre des ions et r la distance séparant les deux ions.

L'énergie libre d'interaction par unité de surface entre les surfaces de latex ou entre une surface de latex et une surface de C-S-H séparées d'une distance h est obtenue en intégrant la pression osmotique ( $P_{osm}$ ) ainsi obtenue :

$$\beta A(h) = \int_{\infty}^h P_{osm}(x) dx \quad (18)$$

$$\beta = 1/kT$$

Pour tenir compte de la courbure des surfaces de latex l'approximation de Derjaguin (Derjaguin 1934) est utilisée qui définit, respectivement, la force d'interaction entre une surface plane (ici C-S-H) et une surface courbe (ici le latex), et entre deux surfaces courbes ainsi :

$$F_{L-C-S-H} = 2\Pi R A_{L-C-S-H}(h) \quad (19)$$

et

$$F_{L-L} = \Pi R A_{L-L}(h), \quad (20)$$

Les potentiels effectifs sont alors obtenus en intégrant les forces d'interactions :

$$U_{L-L} = \int_{\infty}^h F_{L-L}(x) dx \quad (21)$$

$$U_{L-C-S-H} = \int_{\infty}^h F_{L-C-S-H}(x) dx \quad (22)$$

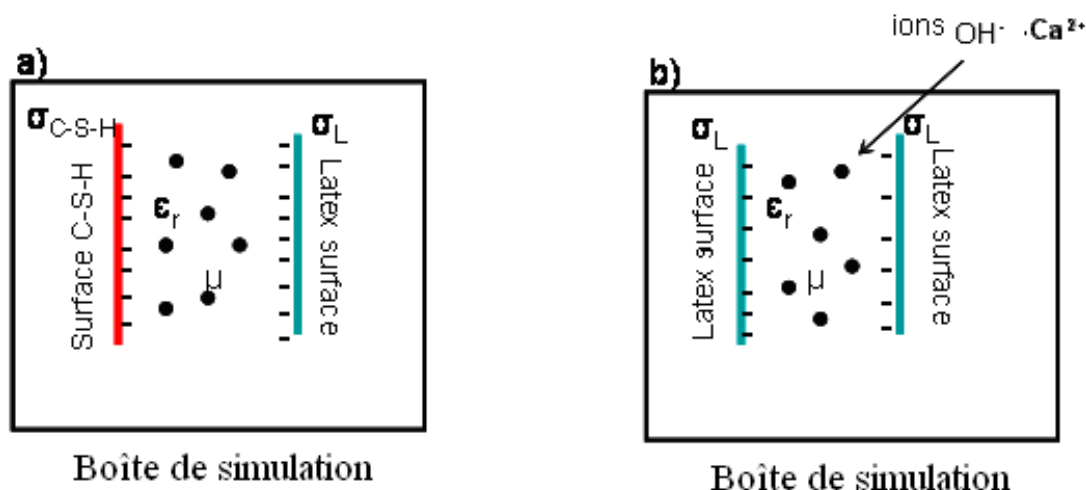


Figure 49: Schéma représentant la boîte de simulation utilisée pour déterminer le potentiel effectif d'interaction entre deux plans chargés avec une densité de charge  $\sigma_i$ : a) latex - surface des C-S-H b) latex- latex, en présence des co- et contre-ions  $OH^-$  et  $Ca^{2+}$ .

## IV.2.2 Conditions des simulations et résultats.

### IV.2.2.1 Potentiels effectifs latex-latex

L'énergie d'interaction est calculée en fonction de la distance entre deux surfaces planes plus ou moins chargées simulant les latex VEPA et VEP. Les densités de charges utilisées dans le calcul correspondent au cas d'une forte densité de charge ( $4e/nm^2$ ) et une faible densité de charge ( $0,04e/nm^2$ ). Les charges sont distribuées de façon homogène sur une surface de 20 par 20  $nm^2$ , le rayon des ions a été fixé à  $4\text{\AA}$ , leur nombre fluctue autour d'une valeur moyenne fixée par le potentiel chimique qui est imposé.

Les résultats des calculs de l'énergie d'interaction entre les surfaces de latex dans les deux cas sont présentés sur la Figure 50.



### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

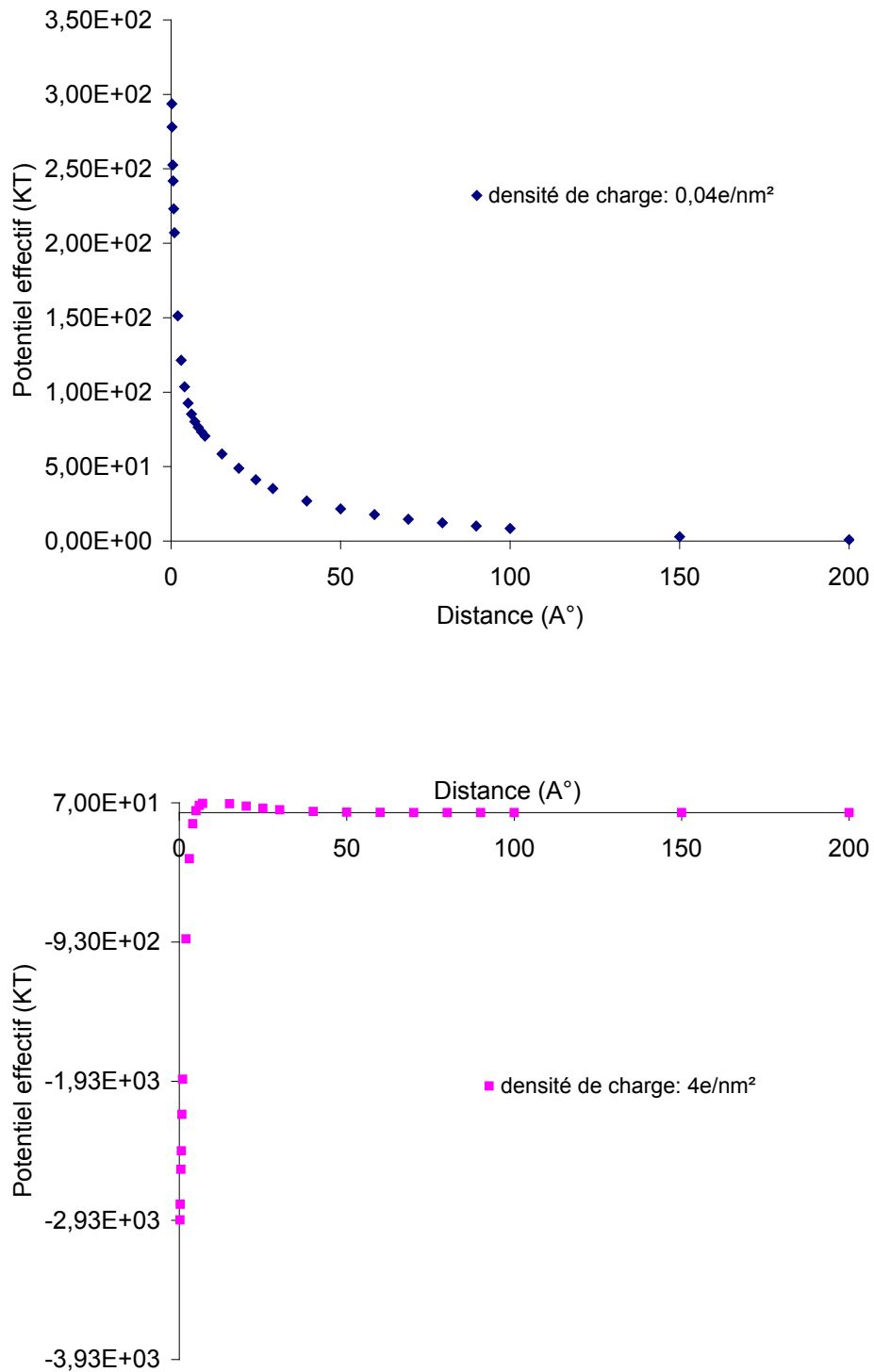


Figure 50: Potentiels effectifs entre les particules du latex calculés par simulation Monte Carlo dans le cas d'une forte ( $4\text{e/nm}^2$ ) et d'une faible ( $0,04\text{e/nm}^2$ ) densité de charge.

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

Pour le latex très peu chargé nous observons des interactions toujours répulsives entre les particules de latex. Ces interactions deviennent attractives à courte distance en augmentant la charge du latex à cause des corrélations ioniques dues à la présence des ions calcium dans la solution.

#### *IV.2.2.2 Potentiels effectifs CSH-latex*

La densité de charge de la surface de C-S-H a été prise égale à  $4,8e/nm^2$  [30, 89]. Les autres conditions sont identiques aux cas précédents.

Les potentiels d'interaction entre la surface des C-S-H et les deux latex, très chargé et peu chargé, sont illustrés respectivement sur les Figure 51 et Figure 52.

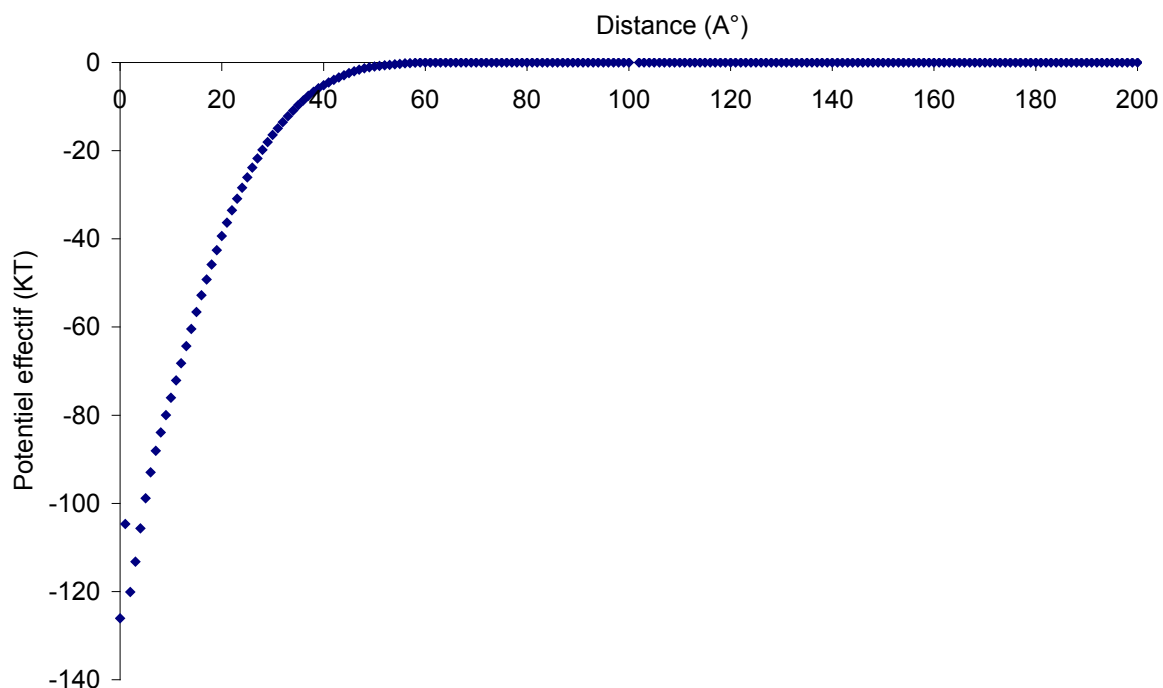


Figure 51: Potentiel effectif d'interaction entre la surface des C-S-H et les particules de latex peu chargé. La densité de charge portée par le C-S-H est de  $4,8e/nm^2$ , celle portée par le latex est de  $0,04e/nm^2$ . La concentration des ions est fixée par le potentiel chimique d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium.

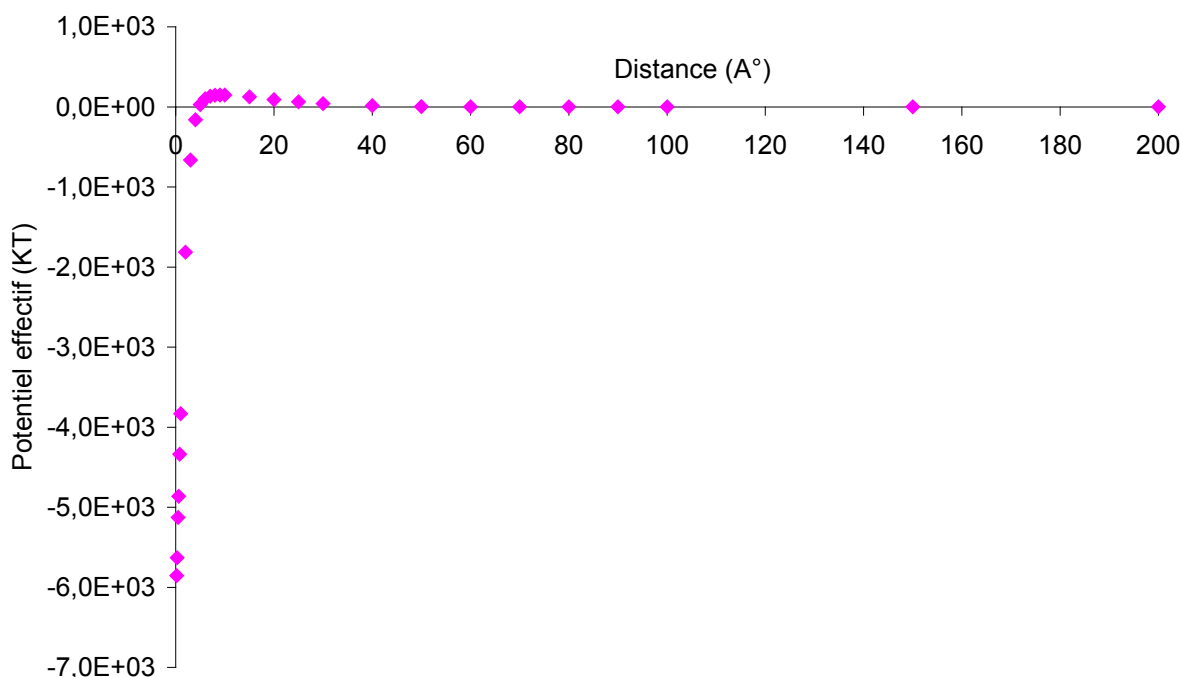


Figure 52: Potentiel effectif d'interaction entre la surface des C-S-H et les particules de latex très chargé. La densité de charge portée par le C-S-H est de  $4,8e/nm^2$ , celle portée par le latex est de  $4e/nm^2$ . La concentration des ions est fixée par le potentiel chimique d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium.

Les interactions attractives entre la surface des C-S-H et les particules de latex sont très importantes pour une forte densité de charge portée par le latex. On note au maximum d'interaction une valeur de  $-6000KT$  pour ce cas pour seulement  $-120KT$  dans le cas du latex peu chargé. Ces potentiels d'interactions ont été tabulés et utilisés pour simuler les isothermes d'adsorption des latex sur la surface des C-S-H.

#### *IV.2.2.3 Simulation de l'adsorption du latex sur la surface de C-S-H*

La distribution des particules de latex entre la surface et le bulk a été calculée dans l'ensemble  $\mu VT$  avec les potentiels effectifs déterminés précédemment. La surface de C-S-H est simulée par une surface de  $54070 \times 54070 \text{ nm}^2$  avec des particules de  $1000 \text{ nm}$ , correspondant au diamètre expérimental des latex VEP et VEPA, la profondeur de la boîte est de  $100000 \text{ nm}$ . Le nombre de particules est variable, fixé par le potentiel chimique choisi, et dans tous les cas

### Partie III: Adsorption de latex sur surfaces de C-S-H

supérieur à 1000 ce qui assure une statistique suffisante.

La distribution des particules entre la surface et le bulk est calculée pour différentes valeurs du potentiel chimique des particules (Figure 57).

En utilisant les potentiels effectifs tels qu'ils ont été calculés en ne considérant que les interactions électrostatiques, la simulation conduit dans le cas des particules très chargées à la formation d'agrégats en solution qui forment un gel à la surface quelque soit la concentration initiale en particules et à une adsorption beaucoup trop importante dans le cas des particules peu chargées par rapport à l'expérience. Cette différence est due à la présence dans les dispersions de latex de surfactants qui les stabilisent considérablement. Cependant les configurations calculées au cours de l'adsorption sont très différentes suivant la charge des particules et sont assez représentatives de ce qui a été observé expérimentalement. Les Figure 53 et Figure 54 montrent un exemple de configuration obtenue par simulation de l'adsorption des deux latex, respectivement peu chargé et très chargé, sur la surface des C-S-H. Ces images sont à comparer aux micrographies expérimentales des Figure 55 et Figure 56. Ces images montrent une adsorption plus dispersée dans le cas du latex VEP non chargé contrairement dans le cas du latex VEPA qui forme des agrégats lorsqu'il est mis en contact avec une solution d'hydroxyde de calcium et s'adsorbe sous forme de branche sur la surface du minéral inerte. Si la quantité adsorbée n'est pas reproduite par les simulations, la topographie générale est bien comparable.

Pour tenter de reproduire le résultat expérimental, le potentiel effectif d'interaction correspondant au latex peu chargé a été réduit homothétiquement jusqu'à reproduire la courbe d'adsorption expérimentale (Figure 57). Il faut réduire environ d'un ordre de grandeur le potentiel,  $-13kT$  au lieu de  $-120kT$ , pour reproduire la courbe expérimentale (Figure 58).

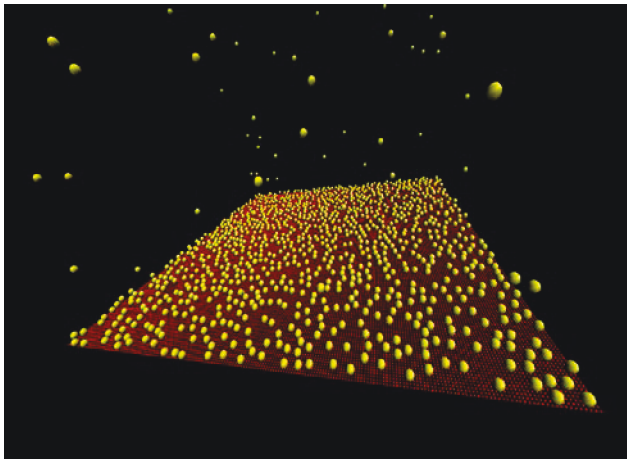


Figure 53: Image représentant l'adsorption du latex VEP sur la surface des C-S-H obtenue par simulation numérique de type Monte Carlo.



Figure 55: Image microscope optique d'une lame de verre couverte de C-S-H en présence du latex VEP (peu ou pas chargé) à 0,5g/l.

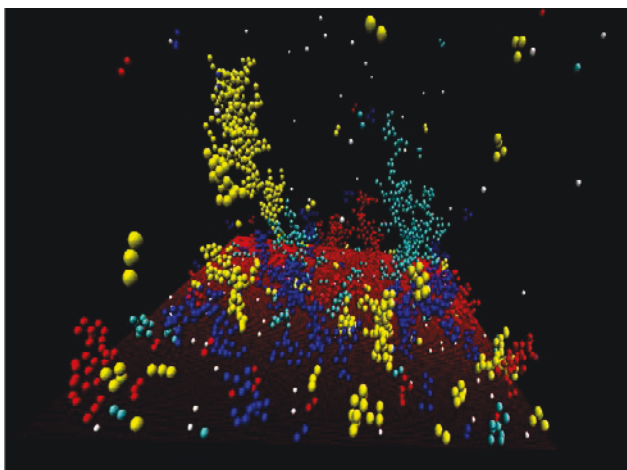


Figure 54: Image représentant l'adsorption du latex VEPA sur la surface des C-S-H obtenue par simulation numérique de type Monte Carlo. Des couleurs ont été utilisées pour représenter les différents agrégats de particules qui se forment avant adsorption.

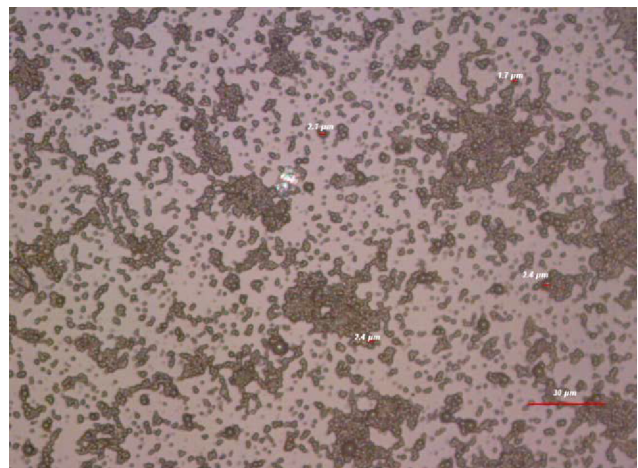


Figure 56: Image microscope optique d'une lame de verre couverte de C-S-H en présence du latex VEPA (très chargé) à 0,5g/l.

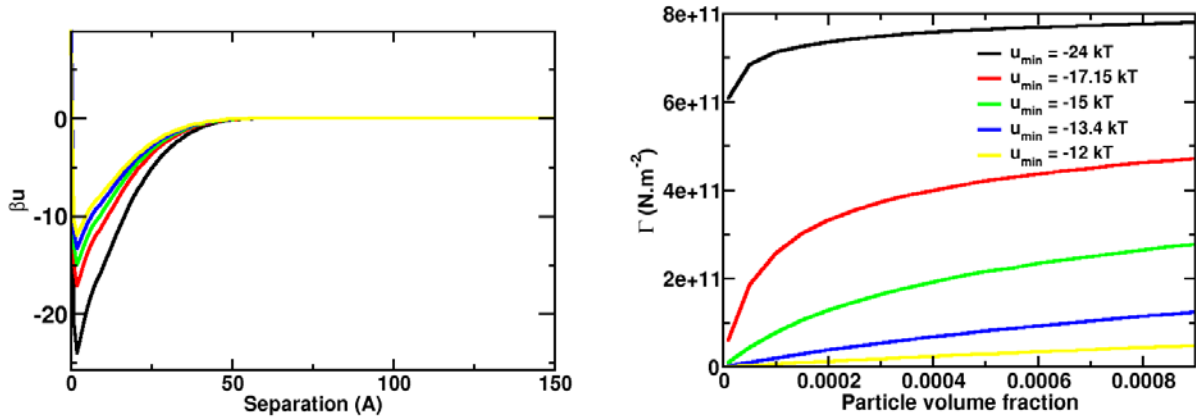


Figure 57 : Les potentiels d'interaction latex –surface dans le cas des particules peu chargées ont été diminués arbitrairement par division par un scalaire (à gauche) et les isothermes d'adsorption ont été calculées (à droite)  $U_{\min}$  est la valeur du potentiel au minimum.

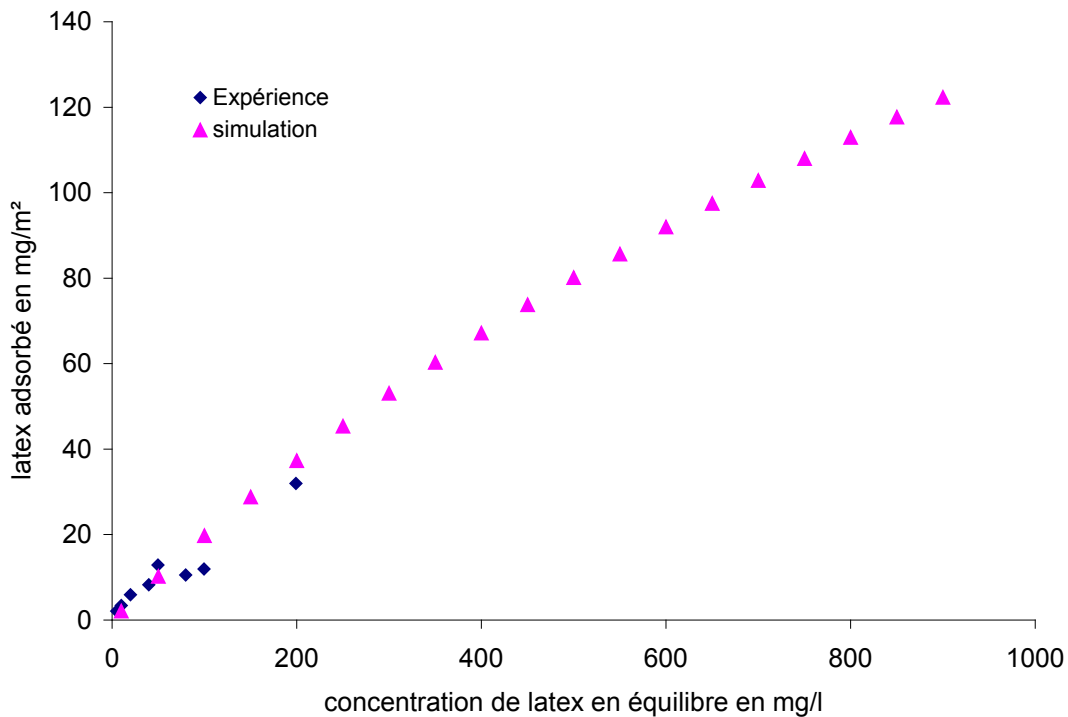


Figure 58: Comparaison de la quantité de latex VEP adsorbée sur la surface des C-S-H obtenu expérimentalement (  $\blacklozenge$  ) et par simulation numérique de Monte Carlo avec une énergie d'interaction= -13KT (  $\blacktriangle$  )

## V Conclusion

L'étude expérimentale de l'interaction entre les latex et des minéraux inertes, ou plus précisément qui n'évoluent pas dans le temps de l'expérience, et représentatifs du ciment s'est révélée délicate. La méthode la plus couramment utilisée, dite méthode des restes, s'est avérée complètement inadaptée à cause de l'agglomération des billes de latex dans une solution d'hydroxyde de calcium représentative de la solution porale d'une pâte de ciment. L'interaction entre les latex et des surfaces planes couvertes de C-S-H, phase principale de la pâte de ciment hydratée a finalement pu être caractérisée en déterminant la quantité de latex adsorbée par comptage des billes adsorbées en microscopie. Cette méthode longue et fastidieuse ainsi que la nécessité de préparer les échantillons en boîte à gants, a limité le nombre de mesures possibles de sorte que la statistique n'est pas très bonne. Néanmoins, le rôle des paramètres d'étude, la taille et la charge des particules, a pu être clairement mis en évidence. Les particules chargées, du fait de la présence de calcium, s'adsorbent d'avantage et avec une topographie différente que les particules non chargées grâce aux interactions électrostatiques. Elles ont une forte tendance à former des agglomérats en solution qui s'adsorbent à la surface. Le phénomène est bien décrit par les simulations numériques qui prévoient une adsorption totale. Celle-ci n'est pas observée expérimentalement du fait de la présence de tensio actifs qui stabilisent les latex et qui ne sont pas pris en compte dans la simulation. Dans aucun cas, même avec plusieurs couches adsorbées, il n'a été observé de filmification du latex.

## **Partie IV**

# **Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex**



#### Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, la prise du ciment est définie comme le passage d'un matériau mou à un solide dur. Cette transformation résulte de deux étapes successives associées à l'hydratation du ciment : la coagulation et la rigidification. La pâte acquiert les caractéristiques d'un solide par la coagulation des grains anhydres [90-92]. Parallèlement, la précipitation des hydrates sur les grains anhydres et en particulier aux points de contact, a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les particules formant la structure du solide, et donc la résistance de la pâte. Le module élastique augmente d'autant plus que l'hydratation progresse (I.4 partie I).

La présence des particules de latex dans le système a une action d'une part sur l'hydratation et d'autre part sur l'évolution mécanique des pâtes de ciment indépendamment de l'hydratation dans la mesure où les particules de latex vont participer à la formation du réseau solide.

D'après les résultats obtenus dans la troisième partie, pour un même dosage, la topologie de l'adsorption des latex et la quantité adsorbée sur les C-S-H sont différentes suivant les caractéristiques du latex utilisé. Ainsi nous pouvons nous attendre à des différences sur les propriétés de la structure des réseaux solides constitués par les particules du minéral et de latex.

Le but de ce chapitre est donc de mettre en évidence l'influence des caractéristiques du latex sur les propriétés mécaniques d'une suspension de minéral inerte en lien avec la répartition du latex entre la surface et la solution interstitielle. La rhéométrie utilisée ici en mode dynamique, permet d'obtenir des informations sur la structure du système complexe et sur les interactions latex-minéral. Elle permet de suivre l'évolution de la contrainte induite dans le matériau soumis à une déformation (et vis-versa), on en déduit le module élastique tant que le matériau supporte la déformation et la déformation maximale qu'il peut supporter qui reflète les interactions interparticulaires dans le réseau granulaire connexe qui constitue le matériau. Cette étude devrait donc permettre de rendre compte de la contribution des différents latex aux propriétés mécaniques des réseaux solides constitués par les particules du minéral et de latex.

Le choix du minéral inerte représentatif d'une pâte de ciment au jeune âge mais non réactif n'est pas trivial. Pour être homogène avec l'étude de l'adsorption, l'idéal serait d'utiliser une

suspension de C-S-H. Malheureusement, comme nous l'avons rappelé dans la première partie (I.2 partie I) les particules de C-S-H sont nanométriques, de taille inférieure aux particules de latex elles-mêmes et ce ne serait pas représentatif d'une pâte de ciment au jeune âge. Nous avons tenté de reproduire un modèle expérimental semblable à celui utilisé pour l'adsorption, en utilisant des grains de quartz de la taille des grains de ciment recouverts de C-S-H, mais nous n'avons pas réussi à obtenir de conditions reproductibles. Nous avons donc mené cette étude principalement sur la calcite.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première expose la méthode de rhéométrie dynamique et les conditions expérimentales utilisées. Dans la seconde, nous rapportons les essais entrepris sur le système quartz-C-S-H-latex. Enfin, les résultats obtenus sur les suspensions calcite-latex sont rapportés et discutés.

## **I Méthodologie expérimentale**

### **I.1 La rhéométrie dynamique**

La rhéométrie en mode dynamique permet de suivre l'évolution du comportement mécanique d'un matériau. Pour cela, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale, et on mesure le couple transmis qui est représentatif de la contrainte induite dans le matériau.

Selon les réponses des matériaux à différentes sollicitations qu'on leur impose, on peut distinguer trois comportements:

- Comportement élastique
- Comportement Newtonien
- Comportement non Newtonien

#### **I.1.1.Comportement élastique**

Pour ce type de comportement, la contrainte ( $\tau$ ) est proportionnelle à la déformation ( $\gamma$ )

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

obéissant ainsi à la loi de Hooke (23):

$$\tau = G\gamma \quad (23)$$

Avec G le module élastique qui est constant dans ce cas.

Un matériau ayant un comportement élastique représente une structure solide.

### I.1.2 Comportement Newtonien

Le fluide Newtonien est un fluide pour lequel la viscosité ( $\eta$ ) est constante quelque soit la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La contrainte est linéairement proportionnelle à la vitesse de cisaillement (14). Le matériau est dans un état plutôt liquide.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (24)$$

### I.1.3 Comportement non-Newtonien

Le solide de Hooke et le liquide Newtonien représentent les cas idéaux, néanmoins les matériaux présentent en général un comportement élastique (solide), Newtonien (liquide) ou une combinaison des deux comportements dit comportement viscoélastique. En effet, lorsqu'un matériau est sous cisaillement, il existe un seuil appelé seuil d'écoulement en dessous duquel le matériau se comporte comme solide, au dessus de ce seuil le matériau s'écoule et présente un comportement visqueux.

Plusieurs modèles existent pour décrire ce comportement :

- Equation de Bingham :  $\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (25)$

$\tau$  : la contrainte,  $\tau_0$  : le seuil d'écoulement,  $\eta$  : la viscosité plastique,  $\dot{\gamma}$  : vitesse de cisaillement

- modèle d' Herschel-Buckley :  $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$  (26)

$n$  : une constante caractérisant le comportement rhéo-fluidifiant ( $n < 1$ ) ou rhéo-épaississant ( $n > 1$ ).

### I.1.4 La rhéologie dans le domaine viscoélastique

En fonction des conditions de sollicitations, un matériau répondra de façon plutôt élastique ou plutôt visqueuse. Lorsque la pâte est soumise à des très faibles déformations, nous exploitons le domaine viscoélastique linéaire de la pâte. Pour des plus grandes déformations, le matériau se déstructure et se comporte comme un liquide (Figure 59). On définit alors une déformation critique au dessus de laquelle le réseau solide se déstructure.

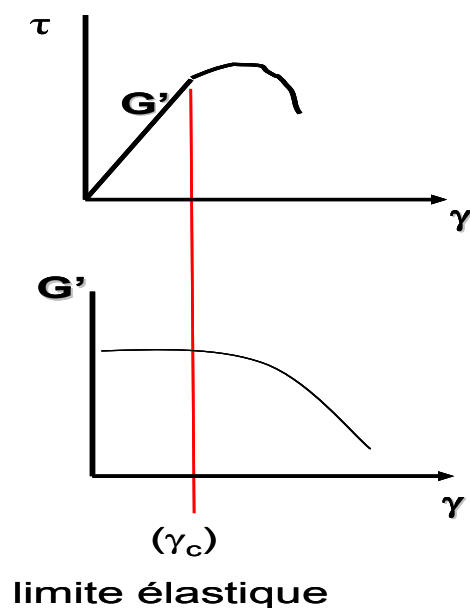


Figure 59: Comportement viscoélastique : évolution de la contrainte et du module élastique  $G'$  en fonction de la déformation

Ainsi, pour caractériser la viscoélasticité linéaire du matériau, il est plus commode de lui soumettre des déformations sinusoïdales (27).

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

$$\gamma^* = \gamma_0 \sin \omega t \quad (27)$$

où  $\gamma_0$  et  $\omega$  sont respectivement l'amplitude de la déformation et la fréquence imposée.

La contrainte mesurée est alors sous la forme (28):

$$\tau^* = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (28)$$

$\tau_0$  : l'amplitude de la contrainte et  $\delta$  : le déphasage entre la contrainte et la déformation.

On peut alors en déduire le module complexe dit module viscoélastique  $G^* = \tau^* / \gamma^*$ , dont la partie réelle est le module élastique  $G'$  et la partie imaginaire est le module visqueux  $G''$  (29).

$$G^* = G' + iG'' \quad (29)$$

Par conséquent, si :

$G'' = 0$ , le matériau est un solide de Hooke.

$G' = 0$ , le matériau est un liquide Newtonien.

Pour les cas où  $G'$  et  $G''$  sont tous les deux non nuls, le matériau présentera un comportement élastique lorsque  $G' \gg G''$ , et un comportement visqueux si  $G'' \gg G'$ .

## **I.2 Le modèle expérimental**

### **I.2.1 L'échantillon de pâte**

L'échantillon étudié doit satisfaire un certain nombre de contraintes :

- L'échantillon doit être une suspension de poudre minérale représentative d'une pâte de ciment mais sans évolution chimique au cours du temps pour les raisons déjà invoquées. La poudre minérale doit avoir une granularité voisine d'une poudre de ciment ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) et des propriétés de surface voisines dans une solution d'hydroxyde de calcium. Comme pour l'étude de l'adsorption, une suspension de calcite peut être utilisée. Pour être homogène avec l'étude de l'adsorption, une suspension de C-S-H serait préférable. Dans ce cas pour obtenir une

suspension de particules semblable à une pâte de ciment, il convient d'utiliser une poudre de quartz broyée dont les grains seront recouverts d'une couche de C-S-H suffisamment épaisse pour qu'ils ne réagissent plus en présence d'hydroxyde de calcium.

- La fraction volumique solide doit être telle qu'il n'y ait pas de sédimentation pendant l'expérience et rester constante c'est-à-dire qu'il ne doit pas avoir d'évaporation d'eau.

#### *1.2.1.1 Les matériaux utilisés*

##### **❖ La calcite**

La calcite que nous avons utilisée pour les mesures en rhéométrie dynamique est fournie par Omya sous la référence « OMYA BL ». Les résultats des mesures de granulométrie laser réalisées sur cette calcite en utilisant un Mastersizer 2000 ver.5.12F, donnent un diamètre moyen de  $6\mu\text{m}$  et une surface spécifique de  $1.83\text{ m}^2/\text{g}$  (Annexe 3). Ces résultats sont cohérents avec ceux de la fiche technique (Annexe 4).

##### **❖ Le quartz**

Le quartz utilisé pour nos expériences est fournie par SIBELCO France sous la référence « Millisil C400 ». Le diamètre moyen des particules de quartz est de  $12\mu\text{m}$ . La surface spécifique est de  $0,65\text{ m}^2/\text{g}$ . La fiche technique représentée en Annexe 5 donne les caractéristiques et la distribution granulométrique de ces particules de quartz.

##### **❖ Fonctionalisation de la surface du quartz**

Un protocole similaire à celui utilisé pour la préparation des échantillons pour les mesures d'adsorption a été adopté. 300g de poudre de quartz broyé est mis en suspension dans 1500ml de solution saturée par rapport à la portlandite ( $186\text{mmol}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ). La suspension est mélangée pendant six semaines à l'aide d'une table d'agitation à vitesse contrôlée. Ensuite la suspension est filtrée, rincée à l'éthanol puis séchée dans un four à  $40^\circ\text{C}$  pendant un jour.

#### Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

La formation des C-S-H est suivie par des prélèvements réguliers du surnageant sur lequel nous dosons par ICP-OES la quantité de calcium et de silicium en solution afin de s'assurer que la suspension est bien à l'équilibre tout en restant saturée par rapport à la portlandite.

Les résultats du dosage par ICP-OES vont permettre, une fois que la suspension est à l'équilibre, de déterminer par la méthode des restes, la quantité de calcium consommée pour former les C-S-H (Figure 60) et donc de la quantité de C-S-H formée :

$$n(\text{Ca}^{2+})_{\text{consommée}} = n(\text{Ca}^{2+})_i - n(\text{Ca}^{2+})_{\text{mesuré}} \quad (29)$$

$$n(\text{C-S-H})_{\text{formé}} = n(\text{Si}) = n(\text{Ca}^{2+})_{\text{consommé}} * \text{Ca/Si} \quad (30)$$

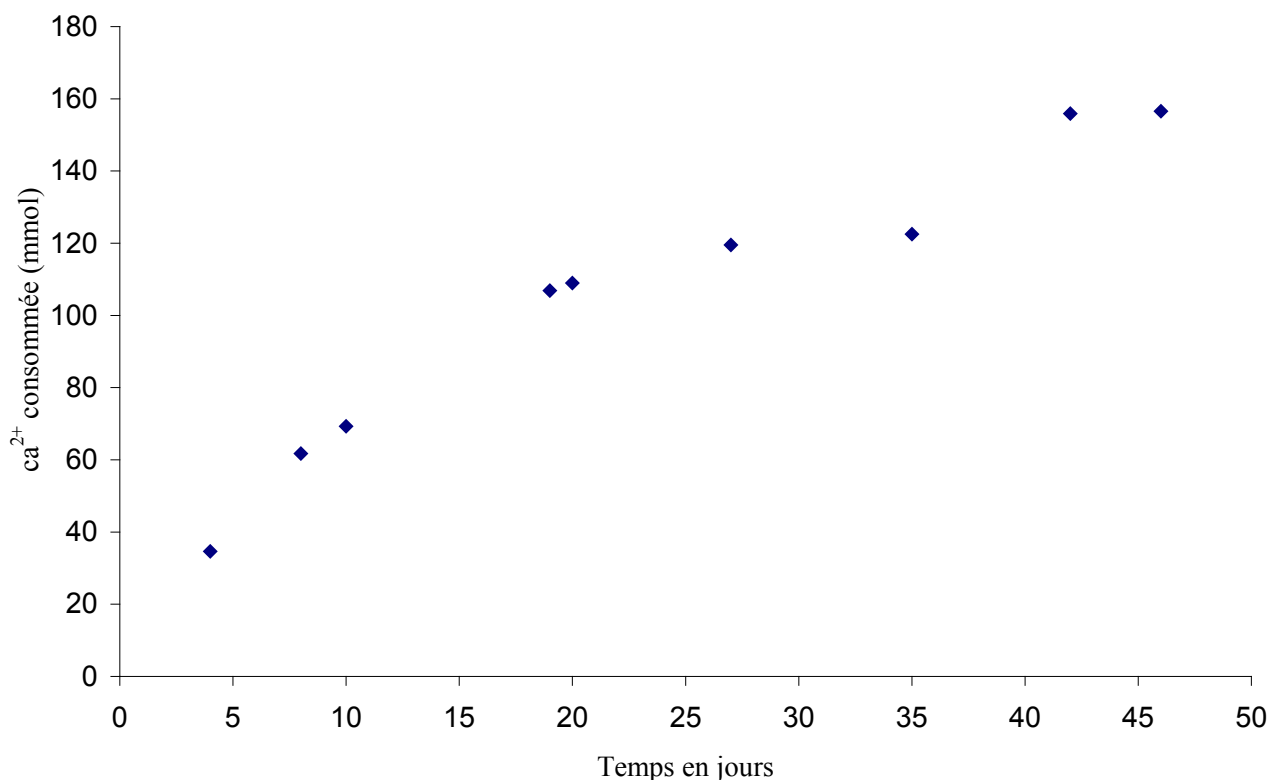


Figure 60: Consommation des ions calcium au cours du temps par la formation de C-S-H dans une suspension de poudre de quartz dans une solution sursaturée par rapport à la portlandite.

La courbe de la Figure 60 montre que la quantité de calcium consommée augmente au cours du temps et devient quasi constante à partir de 42 jours. Au bout de six semaines la



quantité de calcium consommée est de 156 mmoles, nous nous attendons donc à former 100 mmoles de C-S-H ( $C/S = 1.5$ ), c'est à dire 18g de C-S-H. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu en mesurant la surface spécifique des particules de silices couvertes de C-S-H par BET. En effet, la surface spécifique des particules de silice obtenue par BET est  $1.4 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ , en prenant en compte la surface spécifique des C-S-H qui est environ  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , nous devrions obtenir pour notre échantillon (silice + C-S-H) :  $(18 \times 70 + 1.4 \times 294) / (18 + 294) = 5.35 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui n'est pas loin de la valeur obtenu par mesure BET ( $4.7 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La Figure 61 montre les images MEB obtenues pour une poudre de quartz avant et après six semaines dans une solution sursaturée par rapport à la portlandite, montrant ainsi la couverture des particules de quartz par les C-S-H.

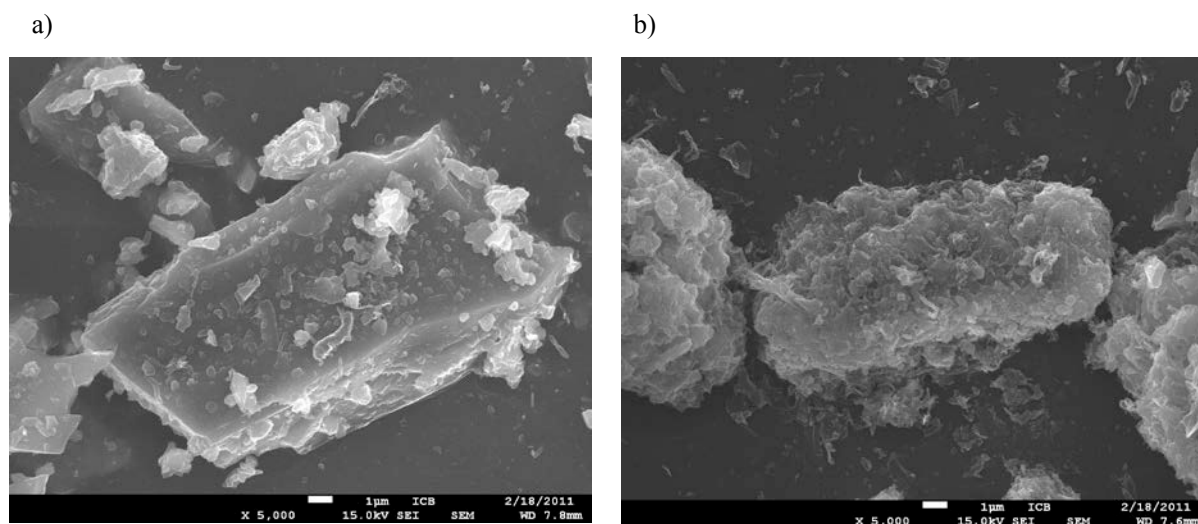


Figure 61: Images MEB de poudre de quartz (grossissement\*5000), a) avant d'être mis en équilibre avec une solution sursaturée par rapport à la portlandite, b) après 6 semaines dans une solution sursaturée par rapport à la portlandite.

### *1.2.1.2 Préparation des échantillons*

Les conditions opératoires ont été optimisées après de nombreux tests pour limiter le séchage et la sédimentation.

La calcite et la poudre de quartz couverte de C-S-H sont mises en suspension dans une solution saturée par rapport à la portlandite à fraction volumique de 0.552 et 0.5

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

respectivement :

- Suspension de calcite : 10 g de calcite pour 3 ml de solution saturée par rapport à la portlandite.
- Suspension de poudre de quartz couverte de C-S-H : 4 g de solide pour 1.6 ml de solutions de chaux saturée.

Comme nous l'avons précisé auparavant, la fraction volumique doit rester constante pour toutes les mesures effectuées. C'est pourquoi en présence de latex, on tient compte de la concentration massique des latex. Dans ce cas, la quantité de poudre (calcite/C-S-H) et le volume de la solution diminuent en augmentant le dosage du latex.

Différentes quantités de latex sont alors ajoutées à ces suspensions : 1,2 ,3 ,4 et 5% de latex par rapport au solide en masse. Une faible quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (environ 0.2% de solide) est ajoutée en suspension afin de maintenir la solution saturée par rapport à la portlandite et de compenser la consommation des ions calcium suite à leur adsorption sur les minéraux inertes et sur les latex( II.2.2 partie III).

Les suspensions sont mélangées pendant trois minutes à l'aide d'un mixeur à vitesse contrôlée. La fraction volumique n'est pas la même pour les deux suspensions car la consistance de la suspension de C-S-H obtenue pour une fraction volumique de 0.552 ne permet pas de faire les mesures.

### **I.3 Appareil utilisé**

Le rhéomètre utilisé pour caractériser les propriétés rhéologiques est un viscoélasticimètre ARES de « TA instrument » à déformation imposée. Le principe consiste à imposer une déformation que va subir le matériau, et mesurer le couple transmis qui est relié à la contrainte résultante et donc du module élastique  $G'$ .

Les mesures ont été réalisées en mode dynamique en utilisant la géométrie plan-plan d'un diamètre de 15mm et un entrefer de 2mm (Figure 62). La surface des plans est rugueuse afin d'éviter le glissement de l'échantillon sur les plans.

Afin d'éviter le séchage de la pâte, nous travaillons dans un milieu étanche (Figure 62). Le séchage éventuel est contrôlé en réalisant une perte au feu avant et après la mesure.

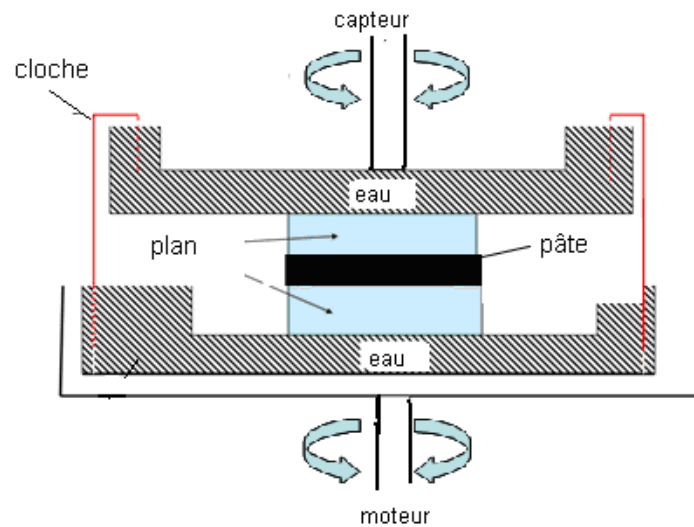


Figure 62: Configuration de l'outil utilisé (géométrie plan-plan) pour les mesures rhéologiques

#### I.4 Protocole pour les mesures en rhéologie dynamique

##### I.4.1 Tests appliqués aux pâtes à base de minéral inerte (calcite ou C-S-H) et en présence de latex

Comme nous l'avons expliqué plus haut, travailler dans le domaine viscoélastique linéaire nécessite de travailler avec de petites déformations sinusoïdales, inférieures à la déformation critique. Deux types de balayage (balayage en fréquence et en déformation) sont effectués préalablement sur la pâte afin de déterminer les paramètres rhéologiques à imposer, comme la déformation et la fréquence. Cela permet d'explorer le domaine viscoélastique linéaire de la pâte sans la déstructurer. Nous avons également utilisé le balayage en temps qui permet de suivre l'évolution du module élastique  $G'$  au cours du temps.

Toutes les expériences sont réalisées à température constante ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

#### 1.4.1.1 Balayage en fréquence

Ce type de test consiste à soumettre l'échantillon à une déformation constante mais à fréquence croissante. Cela permet de suivre l'évolution du module élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la fréquence et déterminer alors le domaine de fréquence pour lequel  $G' > G''$  (structure solide). A titre d'exemple, la Figure 63 présente le cas d'un balayage en fréquence concernant une pâte de calcite en présence de 1% de latex VEPA /solide.

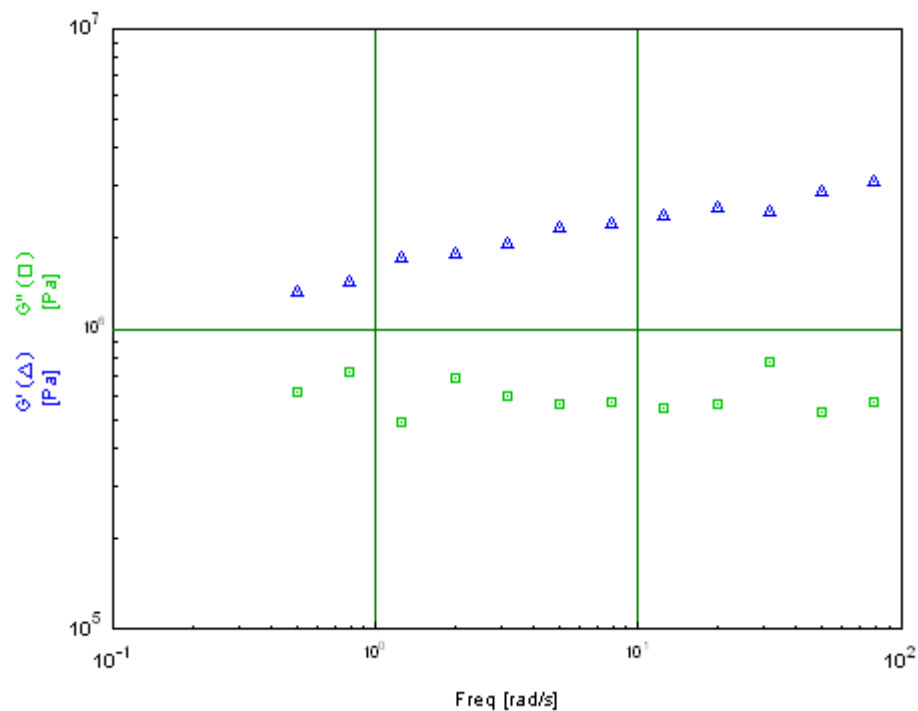


Figure 63: Balayage en fréquence appliqué à une suspension de calcite en présence de 1% de latex VEPA par rapport à la masse de la calcite. Les mesures ont été faites directement après le malaxage, déformation appliquée :  $8 \times 10^{-5}$ , fraction volumique = 0,552.

Pour nos échantillons, 1Hz correspond à la fréquence comprise dans l'intervalle des fréquences pour lesquelles  $G' \gg G''$ . Elle est suffisamment faible pour permettre la relaxation de l'échantillon. C'est la fréquence retenue pour la suite des mesures.

#### *1.4.1.2 Balayage en déformation*

Le balayage en déformation permet de déterminer la limite élastique de l'échantillon c'est-à-dire le domaine où les mesures ne déstructurent pas la pâte. Ce domaine est caractérisé par la déformation critique ( $\gamma_c$ ) qui est la limite supérieure du domaine viscoélastique. Pour cela, l'échantillon est soumis à une déformation croissante en maintenant la fréquence constante (fréquence qui correspond au domaine où  $G' > G''$ ).

Une fois la déformation critique déterminée, les tests de balayage en temps seront effectués en imposant une déformation inférieure à cette dernière.

La déformation critique obtenue pour l'ensemble des échantillons est de l'ordre de  $10^{-4}$ . Toutes les mesures ont été réalisées en imposant une déformation de  $8 \times 10^{-5}$  inférieure à la déformation critique.

#### *1.4.1.3 Balayage en temps*

Ce type de test permet de suivre l'évolution du module élastique  $G'$  au cours du temps tout en se plaçant dans le domaine viscoélastique. La déformation imposée et la fréquence sont constantes et égales respectivement à  $8 \times 10^{-5}$  (inférieure à la déformation critique obtenue) et 1Hz (fréquence comprise dans l'intervalle des fréquences pour lesquelles  $G' \gg G''$ ).

Il faut noter, que tous les tests effectués sont précédés d'un précisaillement pendant 30s à haute fréquence (50 rad/s) et déformation (0.1), afin de déstructurer la pâte et garantir ainsi que toutes les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions initiales.

### **1.4.2 Conditions opératoires**

Comme nous venons de l'expliquer, une fois la déformation critique et la fréquence correspondant au domaine viscoélastique sont déterminées, on mesure à déformation imposée inférieure à la déformation critique l'évolution du module élastique ( $G'$ ) au cours du temps (Figure 64) pour chaque dosage et chaque latex. Après 200min, on mesure la déformation

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

critique en réalisant un balayage en déformation (Figure 65). Ces résultats permettent de tracer l'évolution du module élastique et la déformation critique en fonction du dosage de latex.

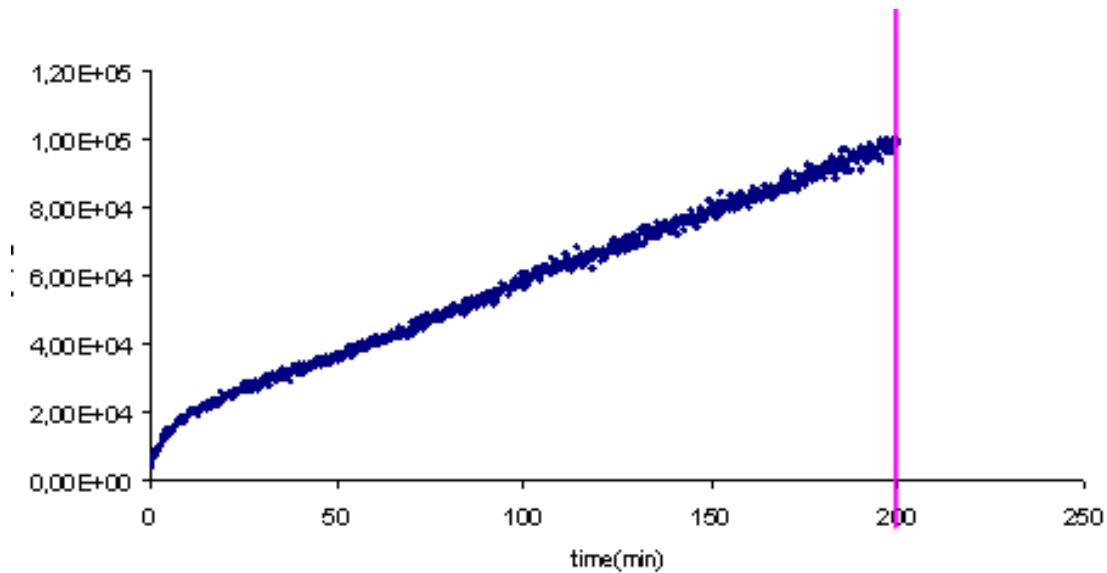


Figure 64: L'évolution du module élastique  $G'$  au cours du temps pour une suspension de poudre quartz couverte de C-S-H. F.V= 0.5;  $T=20^{\circ}\text{C}$ ; déformation =  $8 \times 10^{-5}$ ; fréquence 1Hz. Malaxage pendant 3min

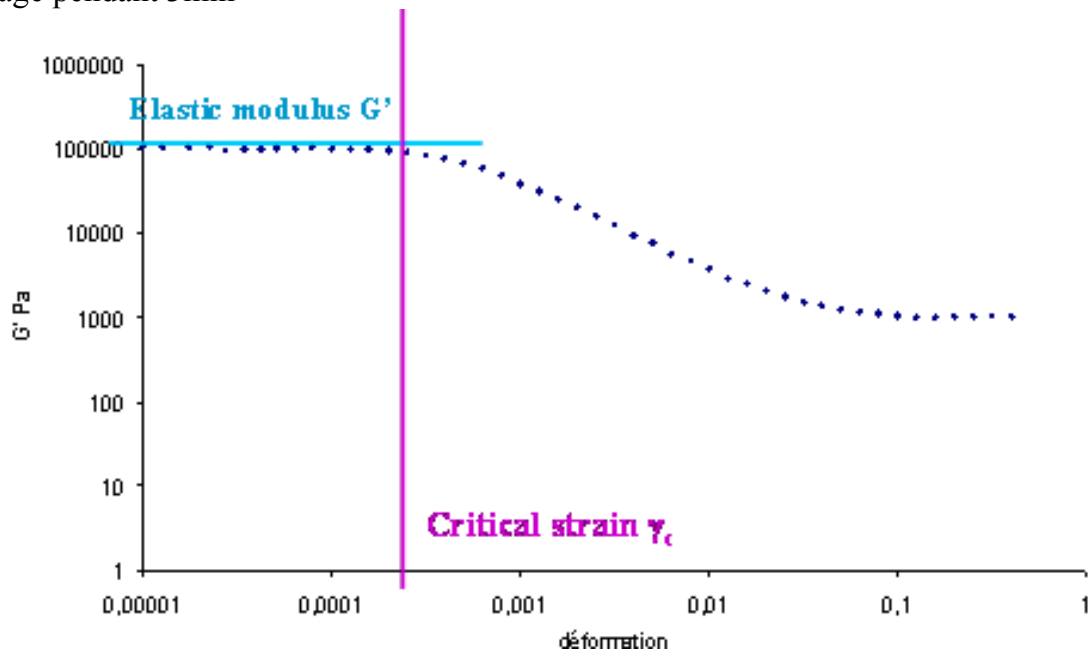


Figure 65: Balayage en déformation appliqué sur une pâte de poudre de quartz couverte de C-S-H, à  $t=200\text{min}$ . F.V= 0.5 ;  $T=20^{\circ}\text{C}$  ; fréquence= 1Hz. Malaxage pendant 3min

## **II Influence de l'ajout de latex sur les propriétés mécaniques de suspensions de particules de quartz couvertes de C-S-H**

Concernant les suspensions de C-S-H, les tests ont été réalisés avec une fraction volumique solide de 0,5.

### **II.1 Caractéristiques rhéologiques d'une suspension de particules de quartz couvertes de C-S-H**

Les résultats obtenus dans les conditions des mesures (I.2.1.2 partie VI) ne sont pas reproductibles. Cela peut être dû au fait que les suspensions ne sont pas à l'équilibre à cause de la forte surface spécifique des C-S-H qui recouvrent les grains. Nous avons essayé d'optimiser les conditions opératoires de malaxage à savoir le temps et l'intensité du malaxage des suspensions de poudre de quartz couverte de C-S-H, pour favoriser l'équilibre entre la surface et la solution. La suspension est alors malaxée avec une vitesse très supérieure par rapport au cas précédent en effectuant trois cycles de malaxage pendant 20s et arrêt de 10min entre chaque malaxage.

Les courbes de la Figure 66 et la Figure 67 montrent l'évolution du module en fonction du temps et de la déformation imposée obtenus pour deux suspensions de particules de quartz couvertes de C-S-H sans latex. Deux pâtes ont été préparées correspondant respectivement aux essais 1- 2 et 3-4-5-6.

Dans ces conditions, sans latex, le module élastique et la déformation critique des suspensions sont assez reproductibles et sont de l'ordre de  $1 \times 10^5$  Pa et  $1,8 \times 10^{-2}$  respectivement.

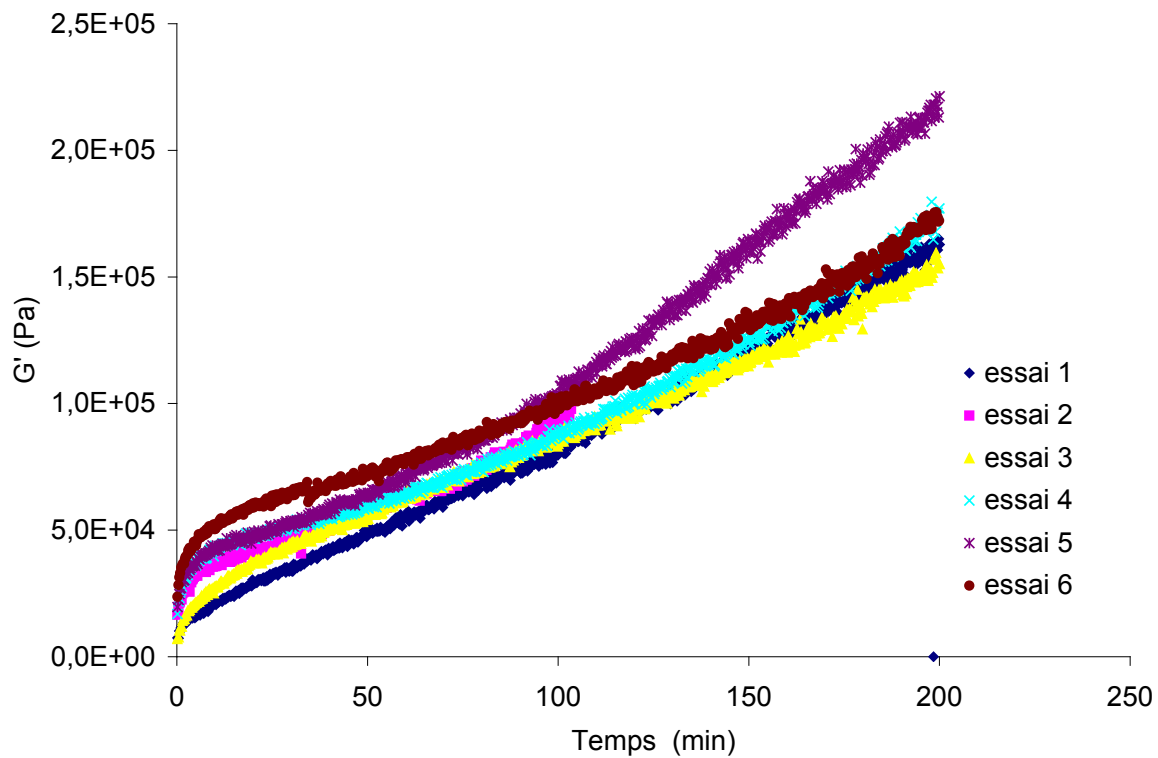


Figure 66: Evolution du module élastique d'une pâte de poudre de quartz couverte de C-S-H en fonction du temps. F.V= 0,5. T= 20C°. Condition de malaxage : trois cycles de 20s de malaxage et 10 min d'arrêt.

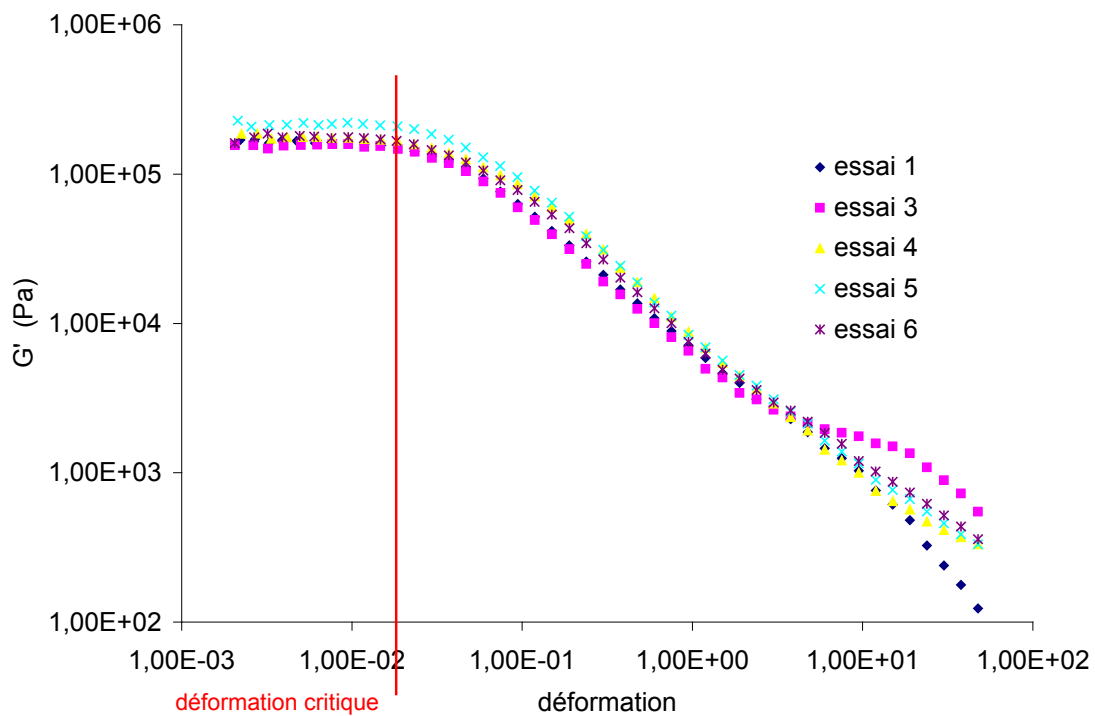


Figure 67: Evolution du module élastique d'une pâte de poudre de quartz couverte de C-S-H en fonction de la déformation imposée. F.V= 0,5. T= 20C°. Condition de malaxage : trois cycles de 20s de malaxage et 10 min d'arrêt.



## II.2 Influence de l'ajout de latex sur l'évolution temporelle du module élastique et la déformation critique

Malgré l'optimisation du malaxage, nous n'arrivons pas à reproduire les résultats obtenus pour chaque échantillon en présence de latex. La Figure 68 représente à titre exemple les résultats de différents tests réalisés dans les mêmes conditions opératoires sur une pâte de poudre de quartz couverte de C-S-H en présence de 4% de latex VEPA.

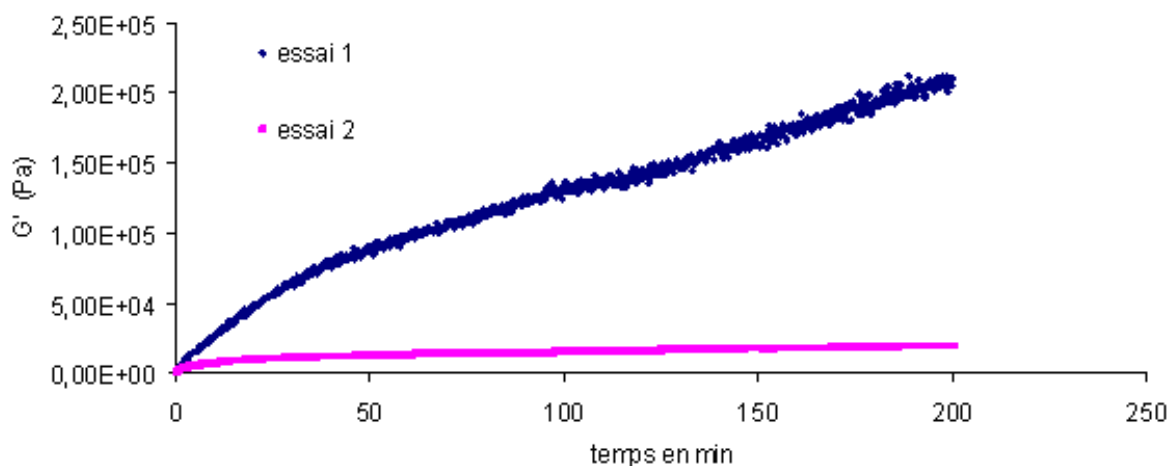


Figure 68: Evolution du module élastique d'une pâte de poudre de quartz couverte de C-S-H en présence du 4% de latex VEPA/ solide. F.V = 0,5. T=20C°

La Figure 68 montre que pour le cas de 4% de latex VEPA ajouté par rapport au solide, il existe un écart d'environ un ordre de grandeur entre les résultats obtenus des essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Cela peut être expliqué par l'équilibre d'adsorption (interactions latex/ $\text{Ca}^{2+}$ / C-S-H) non atteint. Il s'avère donc nécessaire à l'avenir de définir un protocole expérimental plus adapté pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

### III Influence de l'ajout de latex sur les propriétés mécaniques de suspensions de calcite

Concernant les suspensions de calcite, les tests ont été réalisés avec une fraction volumique solide de 0,552. Les suspensions ont été mélangées selon le protocole défini dans le paragraphe « I.2.1.2 » à savoir pendant 3 minutes à l'aide d'un mixeur à vitesse contrôlée.

#### III.1 Caractéristiques rhéologiques d'une suspension de calcite

Les courbes de la Figure 69 et la Figure 70 représentent l'évolution du module élastique des suspensions de calcite en fonction respectivement du temps et de la déformation imposée.

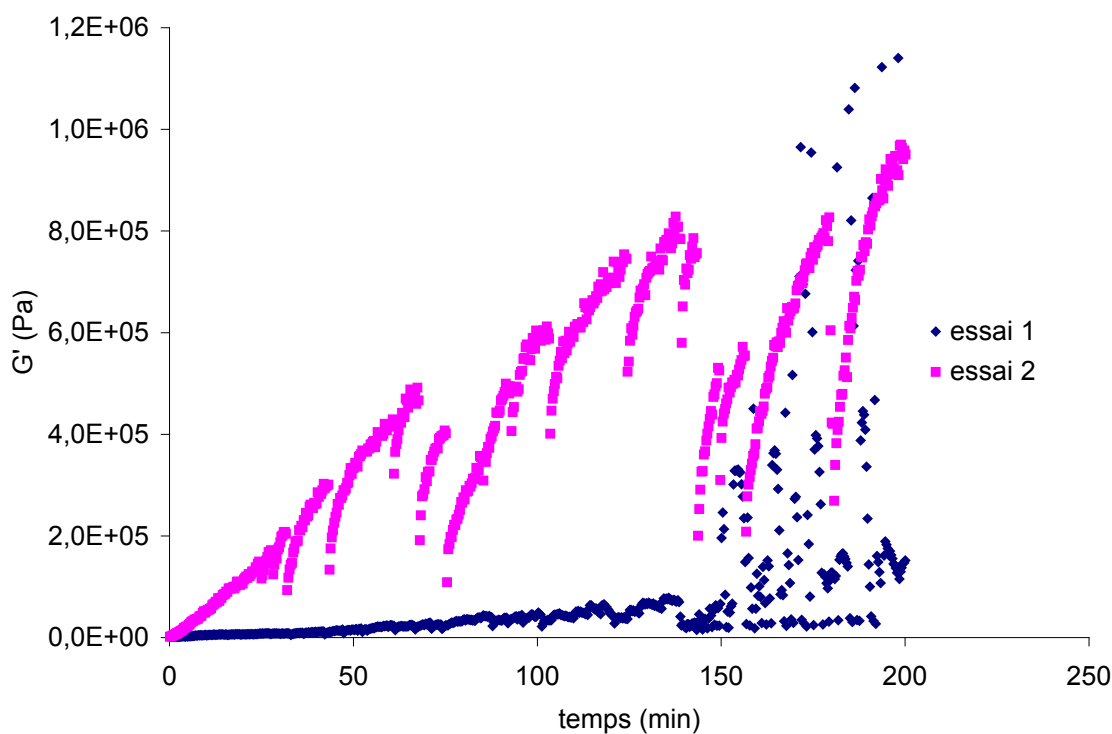


Figure 69: Evolution du module élastique d'une pâte de calcite en fonction du temps. F.V.= 0,552. T= 20C°. Malaxage pendant 3 minutes.

Le module de la pâte de calcite mesuré après 200 minutes est de l'ordre de  $1 \times 10^6$  Pa, supérieur à celui obtenu dans le cas d'une suspension de C-S-H. Ce qui est prévisible puisque celui-ci dépend de la fraction volumique, et dans le cas de notre étude, les deux suspensions n'ont pas été préparées avec la même fraction volumique.

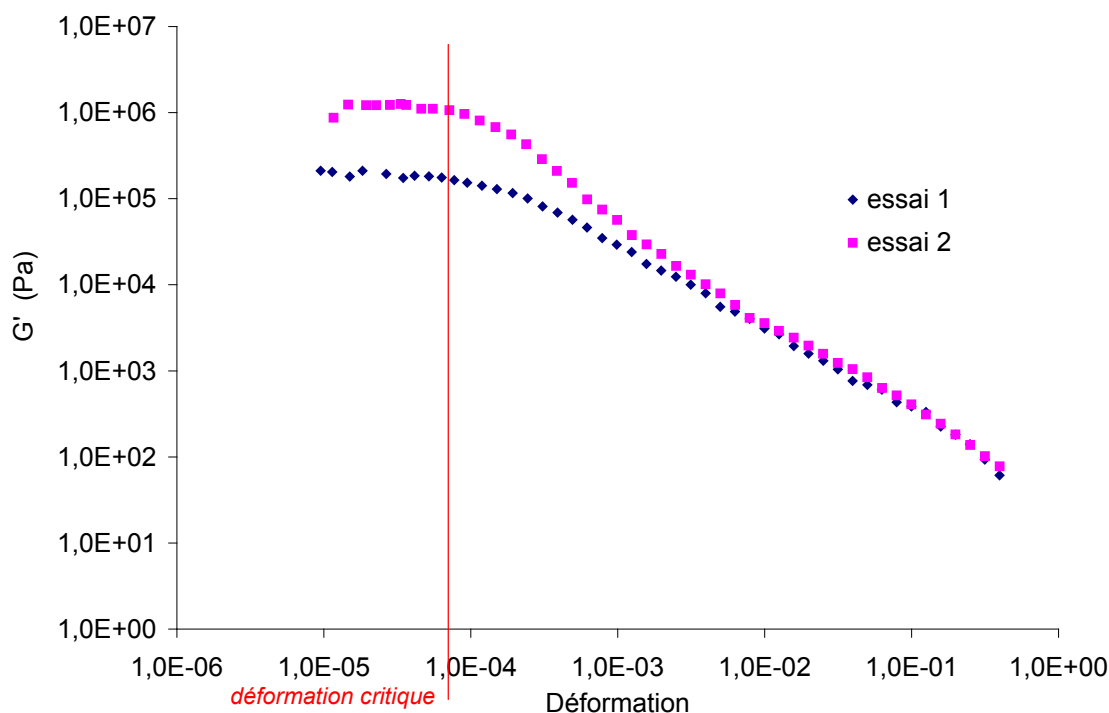


Figure 70: Evolution du module élastique d'une pâte de calcite en fonction de la déformation imposée. F.V.= 0,552. T= 20C°. Malaxage pendant 3 minutes.

Par ailleurs, on note une plus faible déformation critique (environ  $10^{-4}$ ) par rapport à celle obtenue avec une suspension de poudre de quartz couverte de C-S-H ( $1,8 \times 10^{-2}$ ). Comme nous l'avons déjà dit, la déformation critique reflète les interactions interparticulaires dans le réseau granulaire. Ces interactions sont donc plus faibles dans le cas d'une suspension de calcite ce qui est probablement l'origine des chutes brutales des modules caractéristiques de la rupture du réseau particulaire.

### III.2 Influence de l'ajout de latex sur l'évolution temporelle du module élastique

L'évolution temporelle du module élastique d'une suspension de calcite adjuvantée de différentes quantités de latex est représentée respectivement sur les Figure 71, Figure 72 et Figure 73 pour les latex SBA, VEPA et VEP. Dans le cas des trois latex, on n'observe beaucoup

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

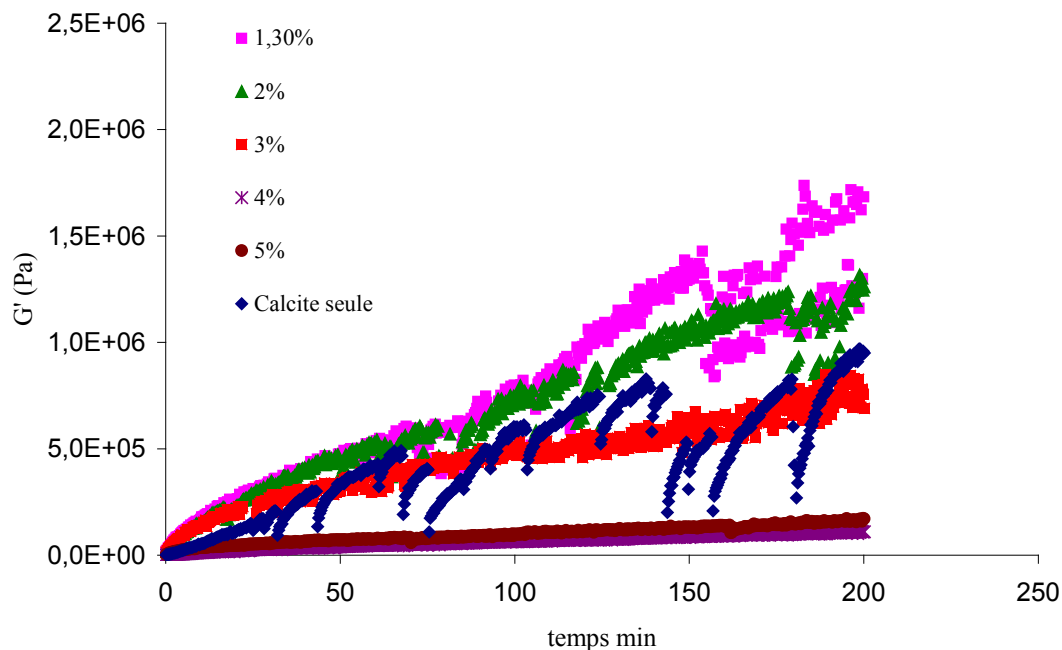


Figure 71: Evolution du module élastique d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations de latex SBA lors des premières heures suivant le malaxage. Fraction volumique : 0,552, fréquence 1Hz, déformation appliquée  $8 \times 10^{-5}$ .

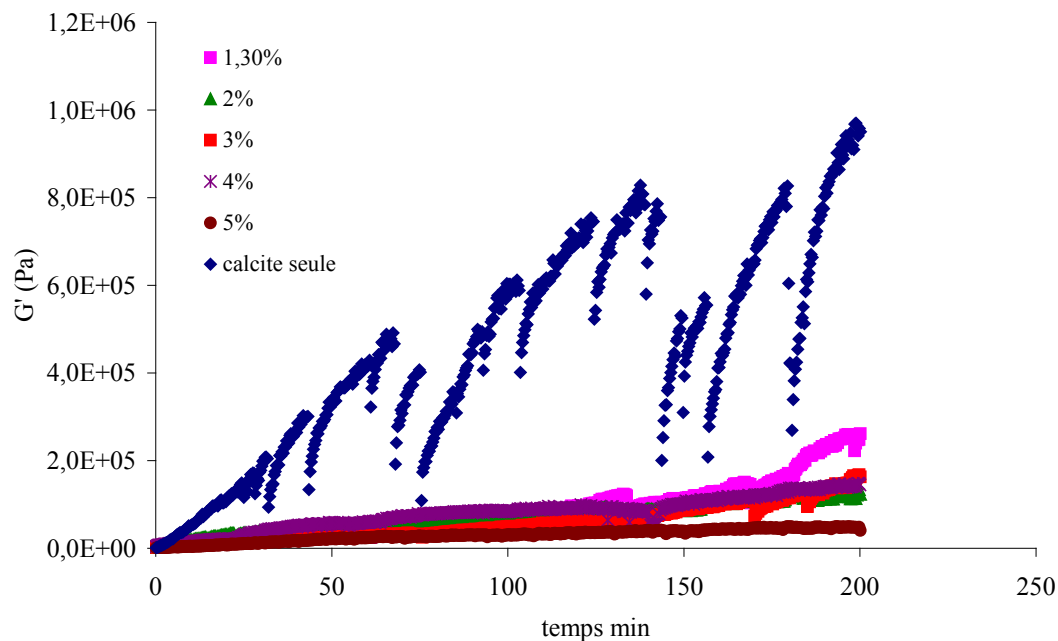


Figure 72: Evolution du module élastique d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations de latex VEPA lors des premières heures suivant le malaxage. Fraction volumique : 0,552, fréquence 1Hz, déformation appliquée  $8 \times 10^{-5}$ .

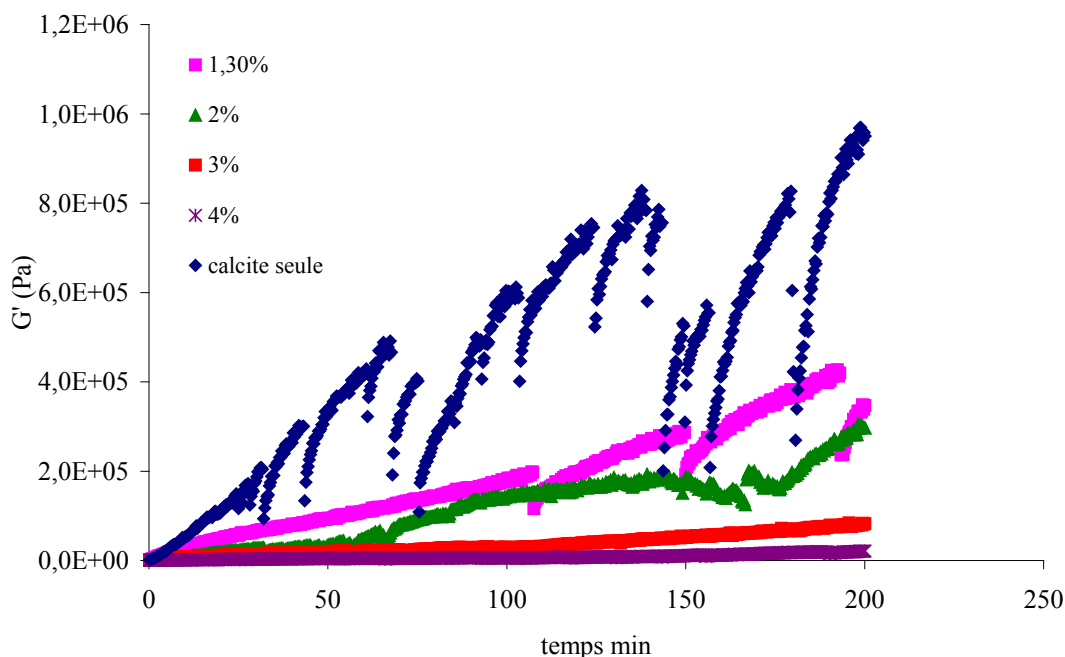


Figure 73: Evolution du module élastique d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations de latex VEP lors des premières heures suivant le malaxage. Fraction volumique: 0,552, fréquence 1Hz, déformation appliquée  $8 \times 10^{-5}$ .

moins ou pas du tout de chute de module au cours du temps indiquant que les particules de latex contribuent au réseau solide en augmentant probablement la déformation critique. D'autre part, l'ajout de latex modifie sensiblement la valeur du module soit en l'augmentant, c'est le cas des faibles dosages de SBA, soit en le diminuant dans tous les autres cas.

Les valeurs des modules élastiques des pâtes atteintes après 200 minutes sont regroupées sur la Figure 74 en fonction du dosage en latex. L'évolution des modules avec le taux de latex est non monotone. On observe un plateau (cas des latex VEP et VEPA) ou une augmentation (cas du latex SBA) aux faibles taux de latex puis une diminution continue avec le taux de latex. La diminution est plus marquée dans le cas du latex VEP et le module des pâtes de calcite adjuvantées de latex SBA est toujours supérieur de presque un ordre de grandeur à celui des pâtes adjuvantées avec les autres latex à dosage équivalent. Cette évolution du module avec l'ajout de latex traduit bien la contribution des particules de latex au réseau connexe de particules qui constitue le matériau. S'il s'agissait d'un simple mélange, le module devrait décroître continuellement avec le taux de latex dans la mesure où le module élastique des latex est très inférieur au module de la calcite (calcite de l'ordre de 80 GPa (d'après BELIKOV[93]) et

latex de l'ordre de 1 GPa), et l'évolution du module dans le cas des suspensions adjuvantées de latex VEP et VEPA devrait être identique puisque ces deux latex ont le même cœur styrène-butadiène. L'augmentation du module dans le cas du latex SBA et le plateau initial ainsi que la différence d'évolution dans le cas des latex VEP et VEPA est la conséquence directe de l'adsorption des particules de latex sur la surface de la calcite qui en augmentant le nombre de contacts interparticulaires augmente le nombre de chemins de percolation dans le réseau de particules, en particulier dans le cas du latex SBA dont les particules sont nettement plus petites que les grains de calcite. En ce qui concerne les latex VEP et VEPA, nous avons montré (IV.1.2 partie III ;Figure 55 et Figure 56) que le latex VEPA s'adsorbait d'avantage et de manière moins dispersée que le latex VEP ce qui est vraisemblablement à l'origine de la différence d'évolution des modules.

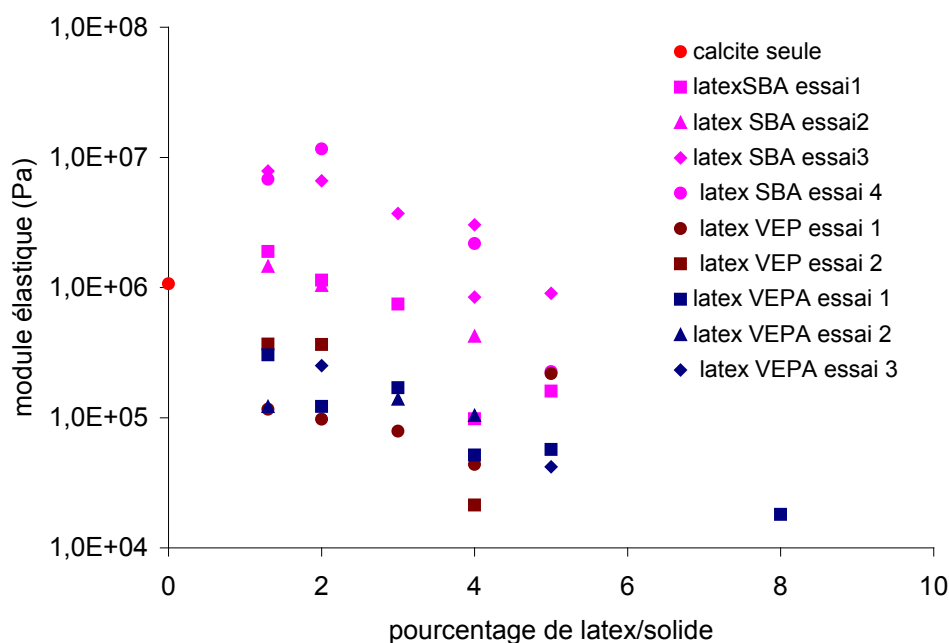


Figure 74: Evolution du module élastique des suspensions de calcite adjuvantées des trois latex SBA, VEP et VEPA en fonction du dosage. Fraction volumique : 0,552, T= 20C°.

### III.3 Influence du latex sur la déformation critique

Les Figure 75, Figure 76 et Figure 77 rapportent la variation de la partie réelle  $G'$  du module complexe  $G^*$  en fonction de la déformation imposée à l'échantillon après 200 minutes dans le cas des pâtes adjuvantées de latex respectivement SBA, VEPA et VEP. Dans la partie linéaire à faible déformation,  $G'$  est le module élastique qui a été discuté ci-dessus. Au-delà de la partie linéaire, c'est-à-dire lorsque la déformation imposée est supérieure à la déformation critique, la structure perd sa connectivité et  $G'$  diminue quand la déformation imposée augmente.

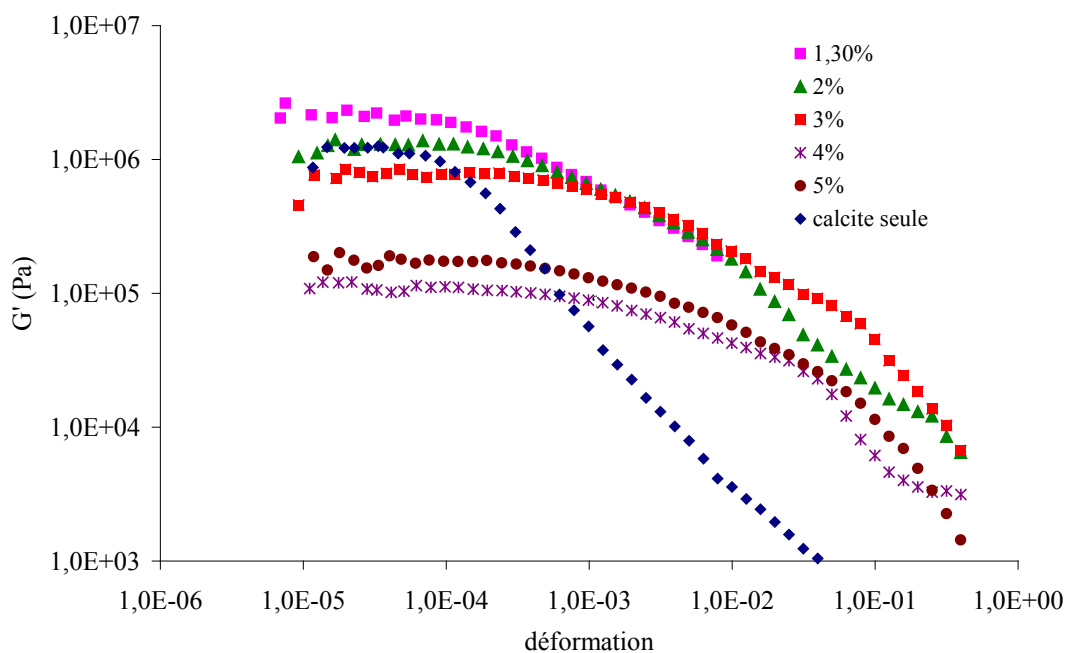


Figure 75: Evolution du module élastique en fonction de la déformation d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations du latex SBA à 200 minutes après le malaxage. Fraction volumique : 0,552, fréquence 1Hz.

Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

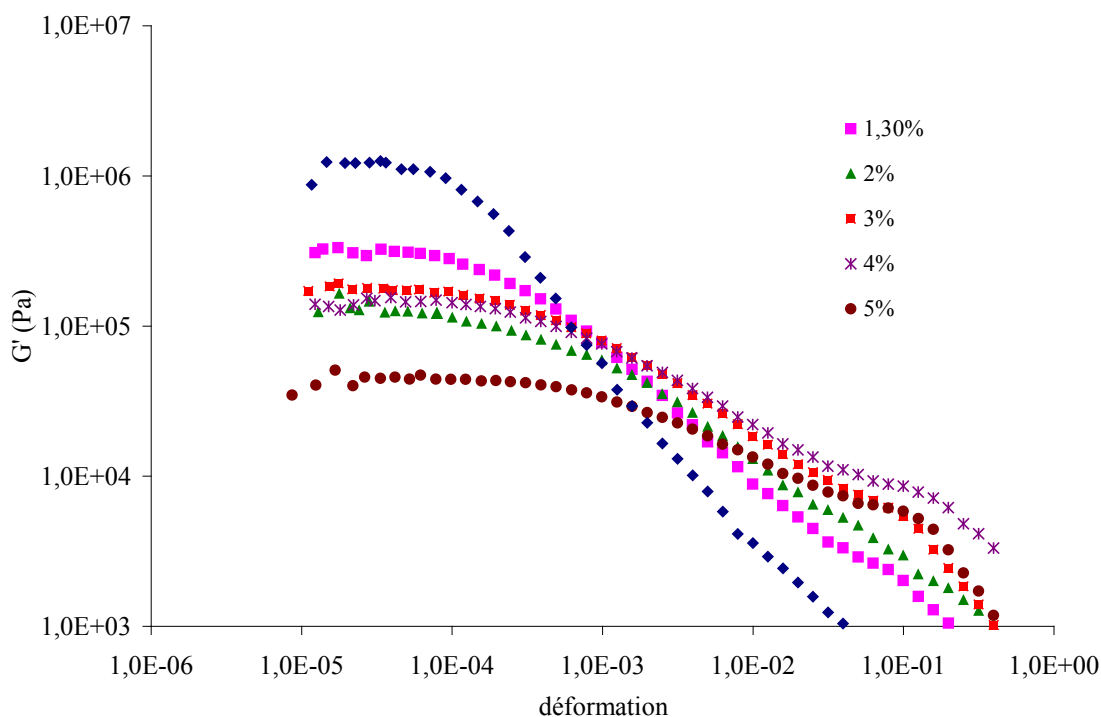


Figure 76: Evolution du module élastique en fonction de la déformation d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations du latex VEPA à 200 minutes après le malaxage. Fraction volumique : 0,552, fréquence 1Hz.

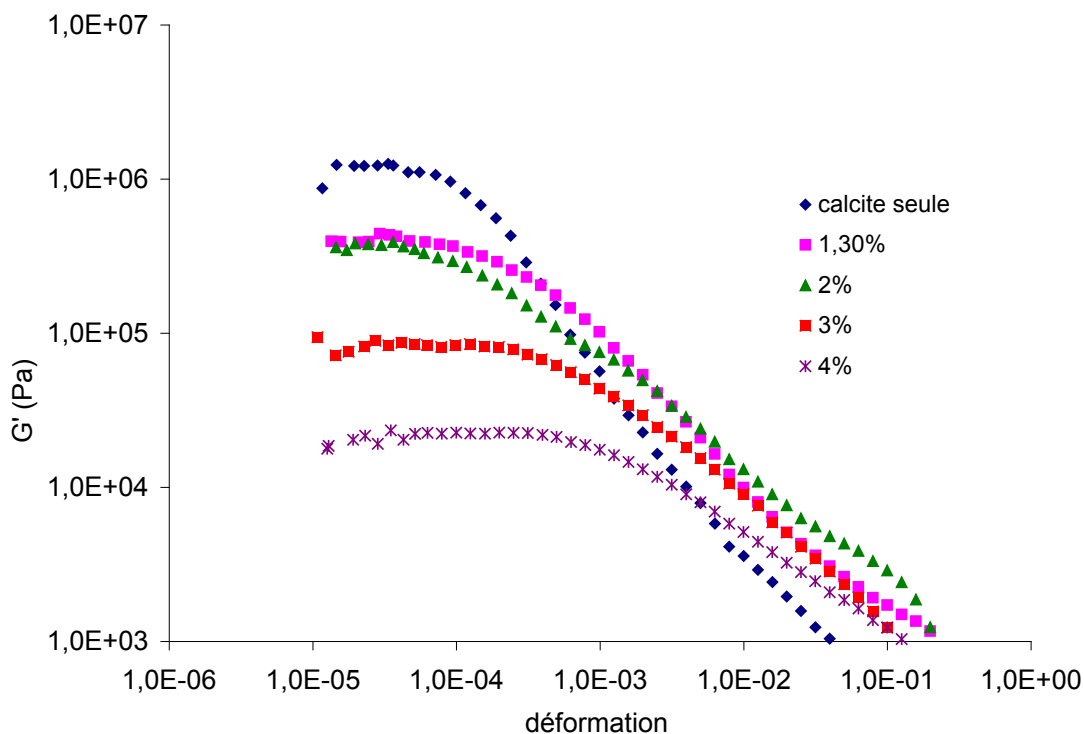


Figure 77: Evolution du module élastique en fonction de la déformation d'une suspension de calcite en présence de différentes concentrations du latex VEP à 200 minutes après le malaxage. Fraction volumique : 0,552, fréquence 1Hz.



## Partie IV : Etude des propriétés mécaniques des suspensions de minéral inerte en présence de latex

Pour les trois latex, la diminution de  $G'$  en fonction de la déformation imposée est d'autant moins importante que le taux de latex est grand. Elle est moins importante dans le cas des latex chargés SBA et VEPA et se fait ici en deux étapes bien marquées, une deuxième chute de module intervenant pour une déformation imposée d'environ  $10^{-1}$  %. Le latex SBA se démarque encore par la plus petite  $dG'/d\gamma$ . Ce comportement reflète également la contribution des particules de latex au réseau solide. L'ajout de petites particules en interaction avec les grosses conduit à casser moins de chemins de percolation pour une déformation donnée et d'autant moins facilement que les interactions minéral-latex-minéral sont fortes, ce qui est le cas pour les latex chargés. Cet effet se retrouve sur l'évolution de la déformation critique des suspensions présentée sur la Figure 78. Elle augmente systématiquement avec le dosage en latex, elle est plus élevée dans le cas du latex SBA que VEP. Toutefois on note une dispersion assez grande dans le cas du latex non chargé VEP.

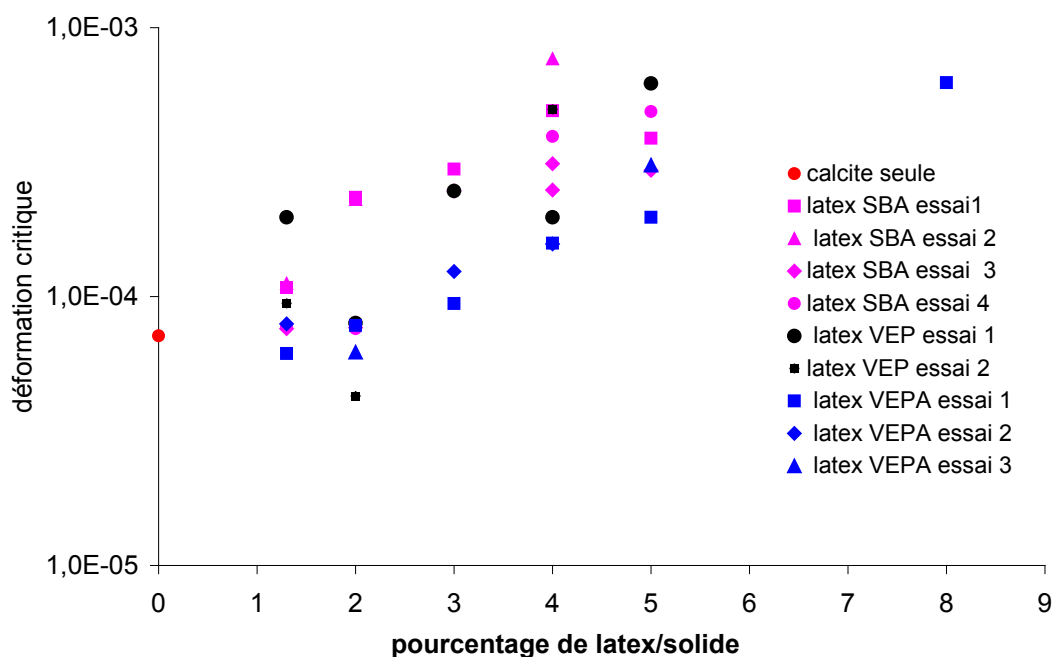


Figure 78: Evolution de la déformation critique des suspensions de calcite adjuvantées de latex SBA, VEP et VEPA en fonction du dosage. Fraction volumique : 0,552, T= 20C°.

## **IV Conclusion**

Nous avons pu mettre en évidence dans cette partie que, pour les suspensions étudiées, les latex contribuent au réseau solide en augmentant la déformation critique. Cette augmentation est plus importante dans le cas du latex SBA que dans le cas du latex VEPA. L'évolution du module élastique des pâtes en présence de latex, met également en évidence cette contribution au réseau solide, puisque l'évolution du module ne suit pas une simple loi de mélange. Cette évolution est différente en fonction des caractéristiques du latex ajouté. A faible dosage, le module élastique des pâtes en présence de latex SBA chargé augmente contrairement aux autres cas, puis diminue continument à partir de 2% de latex ajoutés pour les trois latex. Cette différence est reliée à l'adsorption des latex sur la surface du minéral, qui n'est pas la même pour les trois latex.



# **Conclusion**



## Conclusion

L'objectif de cette étude était d'accroître les connaissances sur les interactions entre le latex et les différentes phases minérales constituant le mortier et leurs conséquences sur la pâte de ciment en termes de propriétés mécaniques. Elle vise à mieux comprendre le rôle du latex notamment comment les différentes caractéristiques du latex, telles que la chimie de surface et la taille, influent sur les propriétés du mortier au jeune âge.

Nous nous sommes attachés en premier lieu à développer une méthodologie qui permet d'étudier le comportement des différents latex dans les pâtes de ciment au jeune âge, tout en s'affranchissant des effets induits par la réactivité du ciment. L'idée initiale était de travailler avec un système modèle composé d'une suspension de minéral inerte, présentant des propriétés de surface similaire aux grains de ciment, en équilibre avec une solution saturée d'hydroxyde de calcium, représentative de la solution interstitielle d'une pâte de ciment, et en présence de différents latex. Il s'agissait alors de corréler les propriétés rhéologiques de la pâte à la distribution du latex entre la solution et la surface. Malheureusement, les contraintes expérimentales ne nous ont pas permis de réaliser l'ensemble de l'étude sur le même système. Il s'est avéré, à cause des interactions latex-latex en solution, que la méthode la plus adaptée pour étudier l'adsorption des latex, était de compter, sur des images de microscopie, les particules adsorbées. La technique impose une surface lisse et plane. Ces contraintes ont orienté le choix du système modèle vers une surface de verre couverte de C-S-H, constituant principal du ciment hydraté.

De cette manière nous avons pu estimer la quantité de latex adsorbée de trois latex différant soit par la taille, 210 nm et 1  $\mu$ m, soit par la charge, chargé négativement et pas chargé. A concentration massique équivalente, le latex chargé s'adsorbe plus que le non chargé, et le latex de petite taille s'adsorbe plus que le gros latex parce qu'il y a plus de particules en interaction avec la surface. Par ailleurs, la méthode en imagerie a permis de mettre en évidence des topographies d'adsorption des billes sur la surface très différentes : les latex chargés apparaissent beaucoup plus agrégés sur la surface que le latex non chargé. Dans les conditions de nos expériences, malgré un séchage de l'échantillon avant imagerie, nous n'avons jamais observé de filmification du latex. Des simulations numériques basées sur les interactions

## Conclusion

électrostatiques entre les latex, la surface et les ions en solution ont permis d'expliquer qualitativement ce comportement : la forte interaction entre les particules de latex chargées par l'intermédiaire des cations divalents calcium conduit à la formation d'agrégats qui s'adsorbent sur la surface alors que les particules peu chargées se repoussent. Un accord quantitatif avec l'expérience n'a pas été obtenu à cause de la présence de tensio-actifs dans les dispersions de latex qui les stabilisent.

En ce qui concerne les propriétés rhéologiques, les tentatives pour utiliser le même système que précédemment, à savoir des grains de silice recouverts de C-S-H, n'ont pas abouti à cause de l'absence de reproductibilité des mesures. Nous avons alors utilisé des suspensions de calcite dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium. Il a été en effet montré précédemment que les caractéristiques électrocinétiques de la calcite dans ces conditions sont similaires à celles des grains de ciment. Les mesures rhéologiques consistant à mesurer un module élastique de la pâte et la déformation maximale qu'elle est capable de subir avant de s'écouler révèlent la contribution des billes de latex au réseau granulaire. Cette contribution est d'autant plus importante que les interactions sont fortes avec la surface comme c'est le cas pour les latex chargés. Elle se traduit par une augmentation de la déformation critique avec la quantité de latex ce qui devrait se traduire par une meilleure ductilité de la pâte de ciment.

En terme d'application, les conclusions de cette étude laissent penser que les propriétés de la pâte de ciment, en terme de ductilité et de seuil de cisaillement devraient être meilleure lorsque celle-ci est adjuvantée de latex chargés. Cependant cela nécessite sans doute une balance délicate entre charge, qui peut conduire à l'agglomération totale du latex, et tensio actifs qui les stabilisent.

# **Bibliographie**





## Bibliographie

1. OHAMA, Y., - *Polymer-based Admixtures.-. Cement and Concrete Composites* 1998: p. 189-212.
2. SAIJA, L.M., - *Waterproofing of portland cement mortars with a specially designed polyacrylic latex cement and Concrete Research.-. Cement and Concrete Research*, 1995. **25**(3): p. 503-509.
3. PASCAL, S., - *Comportement mécanique de composites mortier-polymère.-*. 2002, Ecole Centrale des Arts et Manufactures: Paris, Thèse de Mécanique sciences et génie des matériaux.
4. Wang, R.e.a., - *Physical and mechanical properties of styrene-butadienne rubber emulsion modified cement mortars.-. Cement and Concrete Research*, 2005. **35**: p. 900-906.
5. KEDDIE, J.L.-*F.f.o.l.-M.S.a.E.*, 1997. 21(3): p. 101-170.
6. WINNIK, M.A., - *The formation and properties of latex films.-*. 1997: p. 467-518.
7. STEWARD, P.A., et al, - *An overview of polymer latex film formation and properties.-*. Adv Colloid interfac, 2000. **86**: p. 195-267.
8. ALLAN, M.L., - *Rheology of latex-modified grouts.-. Cement and Concrete Research*, 1997. 27(12): p. 1875-1884.
9. SU, Z., et al., - *The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration.-. Advanced Cement Based Materials*, 1996. 3, p. 87-93.
10. GOTO, T., - *Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydrataion, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex.-*. 2006: Paris VI
11. NICOLEAU, L., - *interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation.-*. 2004, Université de Bourgogne : Dijon.
12. VALLEE, F., - *Durabilité des composite polymers/ciment : application au cas des enduits minces sur isolant.-*. 1999: Grenoble.
13. PLANK, J.- *Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and portland cement.- Colloids and Surfaces.*, 2008. 330: p. 227-233.
14. TAYLOR, H.F.W., *Cement and Concrete Composites*, 1998. **20**(4): p. 335.
15. NONAT, A., - *The structure and stoichiometry of C-S-H.-. Cement and Concrete Research*, 2004. **34**(9): p. 1521-1528.
16. BARRET, P., et al., *Proc Int of cement*, 1980. **II**: p. 86-92.
17. BARRET. P, *Journal de chimie physique*, 1986. **83**: p. 765-775.
18. DAMIDOT, D., - *Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspension diluée par microcalorimétrie isotherme.-*, Université de Bourgogne.
19. LECOQ, X., - *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction.-*. 1993, Université de Bourgogne.
20. GARRAULT-GAUFFINET, S., - *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques.-*, in Université de Bourgogne. 1998: Dijon.
21. AYDIN, S., - *Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates- Conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments.-*. 2012, université de Bourgogne: Dijon.
22. COMPARET, C., - *Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment portland et des superplastifiants du béton.-*. 2004.
23. MINET, J., - *Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides.-*. ESPCI : Paris, 2004: p. 170.
24. VIALIS-TERISSE, H., - *Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.-*. UFR science et technique, Université de Bourgogne:Dijon, 2000: p. 255.
25. Hamid, S.A., *Zeitschrift fur kristallographie*, 1981. **154**: p. 189.
26. DAMIDOT, D., et al., *R. adv. Cem. Res*, 1995. **7**(1).
27. NONAT, A., et al., - *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime*

- concentration in solution-. *Cement Wapno Beton*, 2001. **5**: p. 184-191.
28. LABBEZ, C., et al., -*Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **309**(2): p. 303-307.
29. NACHBAUR, L., et al., -*Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. **202**(2): p. 261-268.
30. LABBEZ, C., et al., -*Surface charge density and electrokinetic potential of highly charged minerals: Experiments and Monte Carlo simulations on calcium silicate hydrate*-. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(18): p. 9219-9230.
31. NACHBAUR, L., -*Etude du mécanisme de la prise des liants hydrauliques. Analyse de l'ajout d'électrolytes et de polyélectrolytes sur l'hydratation du silicate tricalcique et les processus fondamentaux de la coagulation et rigidification déterminant la prise*-. 1997, Université de Bourgogne
32. BARBARULO, R., -*Comportement des matériaux cimentaires: Actions des sulfates et de la température*-. 2002.
33. MEDALA, M., -*Investigations of interacting forces between calcium silicate hydrate particles: influence of sulphate sorption on C-S-H*-. *cement and Concrete Science conference*, Leeds UK, 2009.
34. NONAT, A., -*Du gâchage à l'état durci, ce sont les mêmes liaisons qui sont à l'oeuvre*-. *Revue française de génie civil*, 1998. **2**(7): p. 759.
35. AFRIDI, M.U.K., OHAMA, Y., DEMURA, K., IQBAL, M.Z., *Cement and Concrete Research*, 2003. **33**: p. 1715-1721.
36. WINNIK, M.A., -*Latex film formation*-. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1997. **2**(2): p. 192-199.
37. KEDDIE, J.L., et al., -*Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental SEM*. *Macromolecules*-, 1995. **28**(8): p. 2673-2682.
38. CHAINEY, M., WILKINSON, M.C., and HEARN, J., -*Permeation through homopolymer latex films*-. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1985. **23**(12): p. 2947-2972.
39. SONG, M., HOURSTON, D.J., and Pang, Y., -*Surface dynamics during latex film formation*-. *Progress in Organic Coatings*, 2000. **40**: p. 167-173.
40. JUHUE, D., Lang, J., , - *Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation: a study by atomic force microscopy*-. *Langmuir*, 1993. **9**(3): p. 792-796.
41. IAN, A.H.B., et al., - *Low temperature transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry characterization of latexes stabilized with surface active block oligomers*-. *Polymer*, 1992. **33**(10): p. 2043-2050.
42. JUHUE, D., -*Latex film surface morphology studied by atomic force microscopy: effet of a non-ionic surfactant post added to latex dispersion*-. *Colloids and Surfaces, A: physicochemical and engineering aspects*, 1994. **87**: p. 177-185.
43. DERJAGUIN, B.V., -*Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*-. *Acta Physicochim URSS*, 1941. **14**: p. 633.
44. VERWEY, E., O.J., -*Theory of the stabilité of lyophobic colloids*-. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam (1948).
45. LIANG, Y., et al., - *Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment*-. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007. **134** à **135**(0): p. 151-166.
46. PEULA, J.M., HIDALGO-ALVAREZ, R., DE LAS NIEVES, F.J., -*Colloid stability and electrokinetic characterization of polymer colloids prepared by different methods*-. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997. **127**(1à 3): p. 19-24.

47. ORTEGA-VINUESA, J.L., et al., -*Colloidal Stability of Polymer Colloids with Different Interfacial Properties: Mechanisms*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996. 184(1): p. 259-267.
48. OTTEWILL, R., -*Stabilization of polymer colloid dispersions*-. in: Lovel PA., El-Aasser MS. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley, New york (1997): p. 59-117.
49. Evans DF, -*Wennerström H*-. *The colloidal domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley-VCH, 1994.
50. BERGSTROM, L., -*Hamaker constants of inorganic materials*-. *Adv Colloid interfac*, 1997. **70**: p. 125-169.
51. LESKO, S., -*Mesure des forces interparticulaires par microscopie à force atomique application à la cohésion du ciment*-. 2005, Université de Bourgogne: Dijon.
52. GULDBRAND, L., et al., -*Electrical double layer forces. A Monte Carlo study*-. *The Journal of Chemical Physics*, 1984. 80(5): p. 2221-2228.
53. CHURAE, N., DERJAGUIN, BV, -*Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films*-. *J colloid Interface Sci*, 1985. **103**: p. 542-553.
54. LEIKIN, S., et al., -*Hydratin forces*-. *Annu Rev Phys Chem*, 1993. **44**: p. 369-95.
55. CABANE, B., HENSO, S., -*Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gel*-. 2003. Belin, Paris.
56. CLAEISSON, P.M., Christenson, H.K., -*Very long range attractive forces between uncharged hydrocarbon and fluorocarbon surfaces in water*-. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988. 92(6): p. 1650-1655.
57. PELLENQ, R.J.M., Caillol, J.M., Delville, A. -*Electrostatic Attraction between Two Charged Surfaces: A (N,V,T) Monte Carlo Simulation*-. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. 101(42): p. 8584-8594.
58. JONSSON, B., et al., -*Onset of Cohesion in Cement Paste*-. *Langmuir*, 2004. 20(16): p. 6702-6709.
59. LABBEZ, C., et al., -*Ion-Ion Correlation and Charge Reversal at Titrating Solid Interfaces*-. *Langmuir*, 2009. 25(13): p. 7209-7213.
60. WALTERS, D.G., -*polymer modified hydraulic cement mixtures*-. 1993: p. 6-17.
61. ATZENI, C., MARCIALIS, A., MASSIDA L, SANNA, U., *Mat.Eng*, 1989. **1**: p. 105-113.
62. BARLUENGA, G., et al., -*SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour*-. *Cement and Concrete Research*, 2004. 34: p. 527-535.
63. OHAMA, Y., -*Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes*-. *ACI Materials Journal*, 1987. **84**(6): p. 511-518.
64. OHAMA, Y., DEMURA, K., MIYAKE, m., , -*Diffusion of chloride ions in polymer modified mortars and concretes*-. *Semento-Gijutsu-Nempo*, 1986. **40**: p. 87-89.
65. OHAMA, Y., SHIROISHIDA, K., -*Belgian Research Centre of Plastics and Rubber Materials*-, 1984: p. 1C.27.1-1C.27.4.
66. AMINABHAVI, T., CASSIDY, P.E., KUKACKA, L.E., *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys*, 1982. **C22**(1): p. 28-36.
67. PIEH, S., SAIJA, L., -*Proceeding of the 1st Conchem Int. Conf., Karlsruhe-Germany*-. 1993: p. 23-37.
68. ISENBURG, J.E., VANDERHOFF, J. W., *J. Am. Cer. Soc*, 1974. **75**: p. 243-245.
69. SCHAFFNER, L., et al., -*Surfactant mediated adsorption of negatively charged latex particles to a cellulose surface*-. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006. 286: p. 39-50.
70. GRANIER, V., SARTRE, A., -*Ordering and Adhesion of Latex Particles on Model Inorganic Surfaces*-. *Langmuir*, 1995. 11(6): p. 2179-2186.
71. FILIATRE, C., et al., -*Electrodeposition of particles at nickel electrode surface in a laminar flow cell*-. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. 222(1-3): p.

55-63.

72. BACKFOLK, K., LAGERGE, S., ROSENHOLM, J.B. -*The Influence of Stabilizing Agents on the Interaction between Styrene/Butadiene Latex and Calcium Carbonate: A Calorimetric and a Dynamic Electrokinetic Study*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002. 254(1): p. 8-16.
73. ASSEMI, S., NAIASKOWSKI, J., JOHNSON, W.P., -*Direct force measurements between carboxylate-modified latex microspheres and glass using atomic force microscopy*-. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006. 286(1-3): p. 70-77.
74. SUN, N., Walz, J.Y., -*A Model for Calculating Electrostatic Interactions between Colloidal Particles of Arbitrary Surface Topology*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001. 234(1): p. 90-105.
75. FILBY, A., et al., -*Interaction of latex colloids with mineral surfaces and Grimsel granodiorite*-. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008. 102: p. 273-284.
76. MERLIN, F., e.a., -*Adsorption and heteroagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. 281: p. 1-10.
77. MEISHAN, P., et al., -*Effects of emulsifiers on properties of poly(styrene-butyl acrylate) latex-modified mortars*-. *Cement and Concrete Research*, 2002. 32: p. 837-841.
78. PLANK, J., M.G., -*Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement*-. *Colloids and Surfaces*, 2008. 330: p. 227-233.
79. YAMADA, K., *C.a.C.R.*, 2001. 31: p. 375-383.
80. YAMADA, K., H.M., *Concr. Sci. Eng.*, 2001. 3: p. 135-145.
81. GEFFROY, C., *Mécanismes d'interaction entre les minéraux solubles et les polyelectrolytes anioniques*, in *Thèse de doctorat- Besançon*. 1997.
82. DUPONT, L., -*Analyses théoriques et expérimentales des interactions ioniques dans l'adsorption de poly acide acrylique sur plusieurs aluminés: Application aux propriétés concentrées rhéologiques de ces aluminés*-. 1993: thèse de doctorat-Besançon
83. GEFFROY, C., FOISSY, A., PERSELLO, J., CABANE, B., -*Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water*-. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. 211(1): p. 45-53.
84. M. Giocondi, P.M., E. Lesniewska, C. Le Grimellec, *Médecine/Science*, 2003. 19(1): p. 92-99.
85. Markiewicz, P. and M.C. Goh, *Atomic force microscopy probe tip visualization and improvement of images using a simple deconvolution procedure*. *Langmuir*, 1994. 10(1): p. 5-7.
86. JONSSON, B., A.N., LABBEZ, C., CABANE, B., WENNERSTROM, H., -*Controlling the Cohesion of Cement Paste*-. *Langmuir*, 2005. 21: p. 9211-9221.
87. FRENKEL, D.S., B., -*Understanding Molecular Simulation*-. Academic Press: San Diego, 1996.
88. METROPOLIS, N.A.R., et al., *J. Chem. Phys.*, 1953. 21: p. 1087.
89. LABBEZ, C., POCHARD, I., JONSSON, B., NONAT, A., -*C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies*-. *Cement and Concrete Research*, 2011. 41: p. 161-168.
90. NACHBAUR, L., et al., -*Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*-. *Cement and Concrete Research*, 2001. 31(2): p. 183-192.
91. JIANG, S.P., MUTIN, J.C., NONAT, A., -*Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I. The fundamental processes involved during the cement setting*-. *Cement and Concrete Research*, 1995. 25: p. 779-789.
92. JIANG, S.P., MUTIN, J.C., NONAT, A., -*Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process*-. *Cement and Concrete Research*, 1996. 26: p. 491-500.
93. BELIKOV, B.P., -*Plastic constants of rock-forming minerals and their effect on the elasticity of rocks*-. *IPST*, 1967: p. 118-124.





# **Annexes**





## Annexe 1 : Principe du potentiel zêta

En solution, une particule chargée verra s'adsorber à sa surface des ions de charge opposée. Ces contre-ions forment une couche fixe, appelée couche de Stern, qui se déplacera avec la particule en solution. A l'extrémité de cette couche « plan de cisaillement » (**Figure 79**), il est possible de mesurer un potentiel appelé potentiel zêta. Ce potentiel zêta est généralement proportionnel à la mobilité électro-phorétique ou acousto-phorétique des particules en suspensions.

La caractérisation de ce potentiel permet d'avoir des informations sur la densité de charge électrique de la surface d'une particule. La valeur de cette charge permet de comprendre et prédire les interactions entre les particules en suspension.

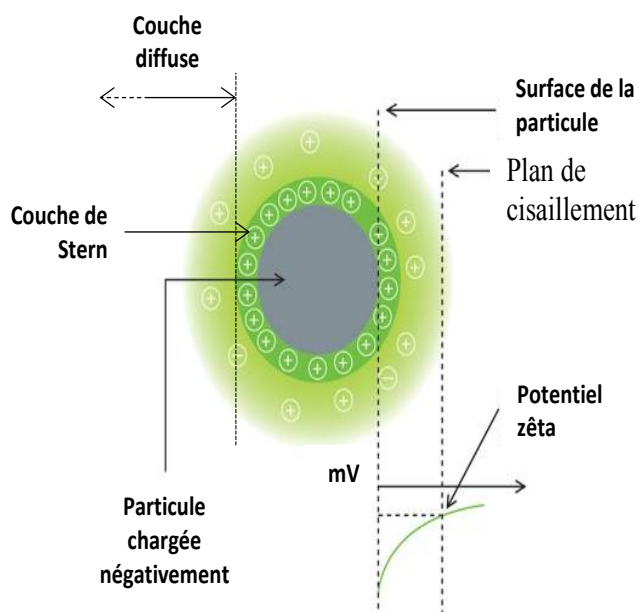


Figure 79: Présentation schématique du potentiel zêta

## **Annexe 2 : Analyses ICP-OES**

### **➤ Analyses ICP-OES (Inductively coupled Plasma Spectroscopy) :**

L'analyse ICP-OES ou torche à plasma permet de doser la quasi-totalité des éléments simultanément en quelques minutes.

Le principe de cette analyse est d'ioniser les échantillons en les injectant dans un plasma d'argon où ils vont être analysés puis détectés via un spectromètre d'émission optique. Les électrons des atomes ionisés, en retournant à l'état fondamental, vont émettre des photons dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est analysée et l'intensité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément en question.

# Annexe 3 : granulométrie de la calcite



MASTERSIZER

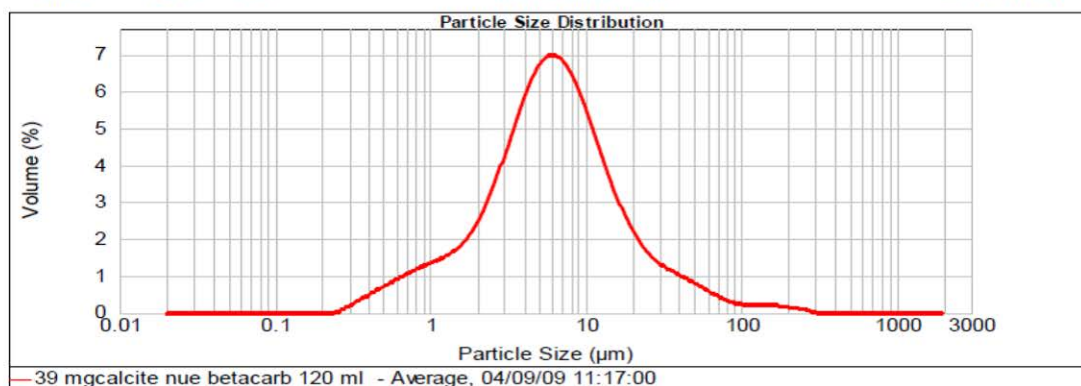


## Result Analysis Report

Sample Name: 39 mgcalcite nue betacarb 120 ml SOP Name: Measured: 04/09/09 11:17:00  
 Sample Source & type: betacarb200 Measured by: utilisateurs Analysed: 04/09/09 11:17:01  
 Sample bulk lot ref: Result Source: Averaged

Particle Name: Fraunhofer Accessory Name: Hydro 2000MU (A) Obscuration: 20.32 %  
 Particle RI: 0.000 Absorption: 0 Analysis model: General purpose  
 Dispersant Name: Ethanol Size range: 0.020 to 2000.000 um Weighted Residual: 0.570 %  
 Dispersant RI: 1.360 Result Emulation: Off

Concentration: 0.0106 %Vol Vol. Weighted Mean D[4,3]: 11.337 um Specific Surface Area: 1.83 m<sup>2</sup>/g  
 Span: 3.429 Uniformity: 1.36 Surface Weighted Mean D[3,2]: 3.282 um  
 Result units: Volume  
 d(0.1): 1.450 um d(0.5): 6.006 um d(0.9): 22.043 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.05	7.096	5.04	50.238	0.56	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	1.12	7.962	4.75	56.368	0.47	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	1.20	8.934	4.38	63.246	0.38	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	1.32	10.024	3.94	70.963	0.30	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	1.32	11.247	3.64	79.621	0.23	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	1.48	12.619	3.48	89.337	0.16	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.05	2.000	1.69	14.159	3.01	100.237	0.19	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.13	2.244	1.97	15.887	2.56	112.468	0.17	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.22	2.518	2.32	17.825	2.16	126.191	0.16	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.31	2.825	2.74	20.000	1.80	141.589	0.16	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.40	3.170	3.22	22.440	1.52	158.866	0.16	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.49	3.557	3.70	25.179	1.29	178.250	0.15	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.59	3.991	4.19	28.251	1.12	200.000	0.12	1415.992	0.00
0.089	0.00	0.632	0.68	4.477	4.61	31.698	0.99	224.404	0.11	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.76	5.024	4.95	35.566	0.90	251.785	0.08	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.84	5.637	5.17	39.905	0.81	282.508	0.05	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.91	6.325	5.27	44.774	0.73	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.98	7.096	5.22	50.238	0.65	355.656	0.00		

Operator notes:

# Annexe 4: fiche technique de la calcite



Omya  
France

Omya SAS  
35 quai André Citroën  
F-75725 Paris Cedex 15

Tél +33 1 40 58 44 00  
Fax +33 1 40 58 44 38

info.fr@omya.com

## FICHE TECHNIQUE

### OMYA® BL 200 - OG

SITE: ORGON, France (certifié ISO 9001)

DESCRIPTION DU PRODUIT: Carbonate de calcium naturel fin, de grande pureté chimique, élaboré à partir d'une calcite sélectionnée.

COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	CaCO <sub>3</sub>	99.3	%
	MgCO <sub>3</sub>	0.4	%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	%
	Insolubles HCl	0.1	%

CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:		
	- Refus à 45 µm (ISO 787/7)	7	%
	- Coupe granulométrique (d98%)	50	µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	6.5	µm
	- Particules < 2 µm	20	%

Blancheur:		
- Blancheur CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	95/06/45	

Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.2	%
--	-----	---

CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.4	g/ml
	pH (ISO 787/9)	9	
	Prise d'huile (ISO 787/5)	13	g/100g
	Prise de DOP (ISO 787/5)	22	g/100g

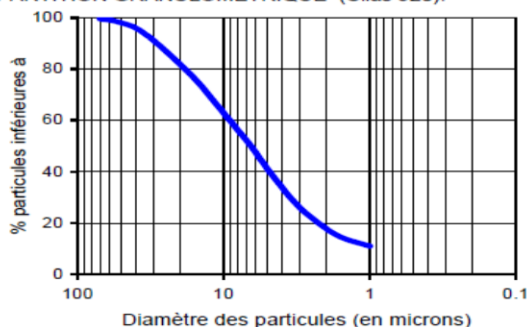
#### APPLICATIONS PRINCIPALES:

- Plastiques
  - PVC plastifié
    - Revêtements de sols
  - Plastisols PVC
    - Revêtements de sols/murs
- Elastomères
  - Envers de moquettes

#### AUTRES APPLICATIONS:

- Electrodes de soudure
- Adhésifs
- Mortiers
- Revêtements de surface

#### REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Cilas 920):



#### CONDITIONNEMENT STANDARD:

- VRAC
- SAC (papier) de 25 kg sur palette

Les informations contenues dans cette fiche technique ne concernent que le matériel spécifique mentionné et ne concernent pas l'utilisation conjointement avec tout autre matériel ou dans tout procédé. Les informations fournies dans le présent document se basent sur des données techniques qui, à la connaissance de Omya, sont fiables, toutefois Omya ne fournit aucune garantie de complétude ou d'exactitude de ces informations, et Omya n'assume aucune responsabilité résultant de leur utilisation ou vis-à-vis de toutes réclamations, pertes ou dommages subis par une tierce partie. Toute personne recevant ces informations doit exercer son jugement propre en ce qui concerne leur utilisation appropriée et il incombe à l'utilisateur d'évaluer si le matériel convient (y compris en matière de sécurité) pour un usage particulier avant d'en faire usage.

édition : 07.05.2007  
6-PRODINFO : FROG 103200\_00\_F  
version : 005

# Annexe 5 : fiche technique du quartz

## Millisil C400

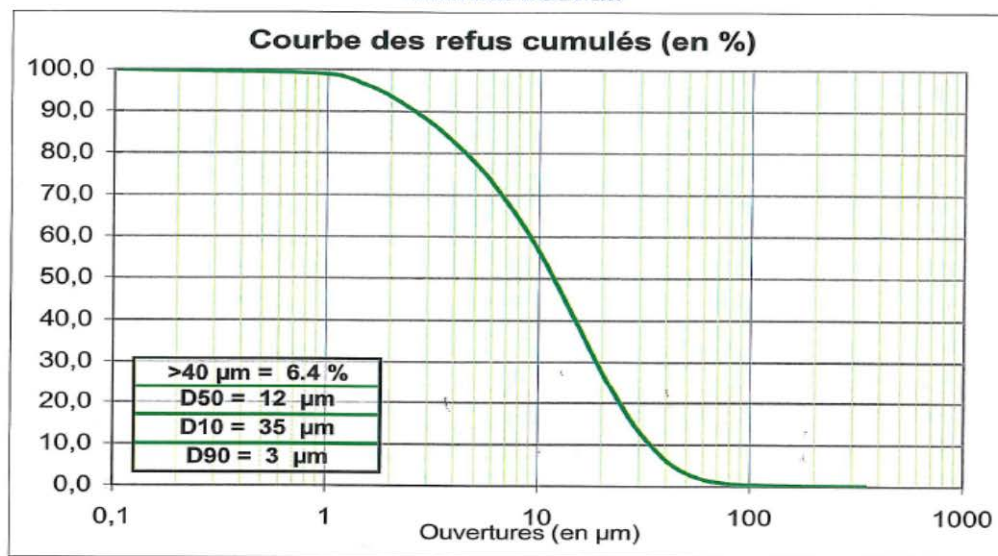
### Fiche Technique Type

Analyse chimique type		
SiO <sub>2</sub>	sup. à	98,9 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à	330 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à	5700 ppm
TiO <sub>2</sub>	inf. à	181 ppm
CaO	inf. à	240 ppm
K <sub>2</sub> O	inf. à	4595 ppm

Caractéristiques physiques type	
Densité réelle (Pycnomètres)	2,65
Dureté (Mohs)	7
Indice de réfraction	1,54 à 1,55
Densité	#0,84
Surface spécifique BLAINE (cm <sup>2</sup> /g)	6542
Absorption d'huile (ISO 787/5-1980 en g/100 g)	#26
Humidité sortie usine (%)	maxi 0,1
Perte au feu (%)	maxi 0,2
pH	7 à 8,5
Couleur L*	91,99
Couleur a*	0,53
Couleur b*	2,70

### Granulométrie moyenne statistique (valeurs indicatives)

Instrument Laser MALVERN 2000



D10 = 10% de la courbe > à .... μm  
D90 = 90% de la courbe > à .... μm



**SIBELCO**  
FRANCE



CENTRE DE PRODUCTION DE COMPIEGNE  
2 Avenue Louis Barbillon BP 10421  
60204 Compiègne Cedex  
Tel : +33 (0)3 44 38 62 00 Fax : +33 (0)3 44 40 11 66

SIEGE SOCIAL ET DIRECTION COMMERCIALE  
141 Avenue de CLICHY 75848 PARIS Cedex 17  
Tel : +33 (0)1 53 76 82 00 Fax : +33 (0)1 42 25 32 23  
site web : www.Sibelco.fr

Réf : 2010-1

